



# Etude des mécanismes de corrosion de l'Inconel 617 dans le circuit primaire des Réacteurs à Haute Température refroidis par hélium

Jérôme Chapovaloff

## ► To cite this version:

Jérôme Chapovaloff. Etude des mécanismes de corrosion de l'Inconel 617 dans le circuit primaire des Réacteurs à Haute Température refroidis par hélium. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : b2009EMSE0024 . tel-00992077

**HAL Id: tel-00992077**

**<https://theses.hal.science/tel-00992077>**

Submitted on 16 May 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 534 SGM

**THESE**  
**présentée par**

**Jérôme CHAPOVALOFF**

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
Spécialité : Science des matériaux

**Etude des mécanismes de corrosion de l'Inconel 617 dans le circuit  
primaire des Réacteurs à Haute Température refroidis par hélium**

Soutenue à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
le 28 septembre 2009

Membres du jury

**Président :**

G. Moulin

Professeur /UTC

**Rapporteurs :**

J. P. Chevalier

Y. Wouters

Professeur / CNAM Paris

Professeur / INPG

**Examineurs :**

F. Rouillard

G. Girardin

P. Combrade

M. Pijolat

Ingénieur / CEA-Saclay

Ingénieur / AREVA

Expert corrosion / ACXCOR

Professeur / ENSM-SE

co-directrice de thèse

**Directeur de thèse :**

K. Wolski

Maître de recherche / ENSM-SE

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	DF
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	DF
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0 Professeur classe exceptionnelle  
 PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
 MA(MDC) Maître assistant  
 DR (DR1) Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 IGM Ingénieur général des mines

Dernière mise à jour le : 22 juin 2009

**Centres :**

SMS **Sciences des Matériaux et des Structures**  
 SPIN **Sciences des Processus Industriels et Naturels**  
 SITE **Sciences Information et Technologies pour l'Environnement**  
 G2I **Génie Industriel et Informatique**  
 CMP **Centre de Microélectronique de Provence**  
 CIS **Centre Ingénierie et Santé**

*A mon grand-père*



\*\*\*

## REMERCIEMENTS

Ces années de thèse qui se sont déroulées au centre technique du Creusot auront été pour moi une période riche d'un point de vue technique mais aussi humaine. Je garderai un agréable souvenir de l'ensemble des personnes que j'ai rencontré et avec qui j'ai travaillé.

Je remercie l'ensemble des membres du Jury pour avoir accepté de juger ce travail : Messieurs Jean Pierre Chevalier et Yves Wouters, rapporteurs ; Madame Michèle Pijolat et Messieurs Gérard Moulin, Fabien Rouillard, Gouenou Girardin, Pierre Combrade et Krzysztof Wolski. Parmi eux, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Yves Wouters avec qui nous avons collaboré pour l'étude photo-électrochimique.

J'adresse tous mes remerciements à Krzysztof Wolski qui a encadré cette thèse pour m'avoir laissé faire évoluer ce travail de recherche avec une grande liberté. Je le remercie également pour sa confiance et ses conseils toujours pertinents.

Je remercie très sincèrement Françoise Valdivieso et Michèle Pijolat pour m'avoir encadré avec beaucoup d'attention et de disponibilité. Ce fut un réel plaisir de bénéficier à la fois de leurs connaissances scientifiques et techniques mais aussi de leurs qualités d'écoute et pédagogiques.

Je ne saurais oublier ma famille RHT avec dans le rôle du père, Damien Kaczorowski pour ses qualités professionnelles et humaines auxquelles j'ai été très sensible ; du beau-frère, Gouenou Girardin pour ses conseils techniques et scientifiques quotidiens, sa disponibilité, sa patience et ses encouragements chaleureux ; de la tante *alias* taty, Annie Pagès qui m'a permis de mener à bien les expériences.

Je ne saurais que trop remercier Pierre Combrade pour sa grande attention, ses qualités scientifiques, ses remarques, ses propositions qui ont été très précieuses. Je lui exprime également toute ma gratitude pour avoir suivi avec attention le déroulement de ce travail.

J'adresse de sincères remerciements à mes deux stagiaires Florent Macia et Fabrice Mège qui ont contribué à ce travail.

Je remercie avec une attention toute particulière tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette étude, Bénédicte Brugier et Raphaëlle Rousset pour leur aide au Microscope Electronique à Balayge, Yves Flandin pour les analyses par Spectrométrie à Décharge Luminescente, Hubert Pagès pour son aide permanente en informatique et à tous les ingénieurs, docteurs, stagiaires que j'ai côtoyés.

\*\*\*

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
I.1 Contexte de l'étude .....	2
I.1.1 Bref historique .....	2
I.1.2 L'échangeur de chaleur .....	3
I.1.3 Choix du matériau pour l'échangeur de chaleur : l'Inconel 617.....	4
I.2 Problématique et objectifs de la thèse.....	5
 <b>CHAPITRE I : Revue des connaissances .....</b>	<b>7</b>
I.1 L'origine de la pollution de l'hélium .....	8
I.2 Comportement de l'Inconel 617 dans un milieu d'hélium impur « bénin » .....	9
I.2.1 Approche thermodynamique des processus de corrosion .....	9
I.2.1.1 Stabilité des oxydes.....	9
I.2.1.2 Stabilité des carbures .....	10
I.2.1.3 Diagramme de stabilité du chrome .....	12
I.2.2 Retour d'expériences : approche cinétique .....	14
I.2.3 Modèle de Quadakkers : formation d'une couche d'oxyde poreuse.....	16
I.2.4 Rôle de l'oxydation dans le processus de carburation .....	17
I.3 Influence du titane et de l'aluminium sur l'oxydation.....	19
I.4 Réaction de destruction de la couche d'oxyde.....	20
I.4.1 Observation expérimentale .....	21
I.4.2 Les mécanismes réactionnels envisagés .....	23
I.5 Bilan .....	25
 <b>CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales .....</b>	<b>27</b>
II.1 Les alliages étudiés .....	28
II.1.1 Composition et microstructure de l'Inconel 617 .....	28
II.1.2 Compositions et microstructures des alliages modèles .....	30
II.1.3 Les éprouvettes .....	33
II.2 Dispositif expérimental.....	33
II.2.1 Système de génération de l'atmosphère d'hélium impur couplé à une installation inerte et étanche.....	35
II.2.2 Les techniques d'analyses in situ.....	35
II.2.2.1 Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) .....	35
II.2.2.2 Hygromètre à miroir .....	36
II.2.2.3 Thermobalance .....	37
II.2.3. Synthèse.....	39
II.3 Caractérisation des produits de corrosion : choix des techniques expérimentales .....	39
II.3.1 Analyse de surface de l'échantillon : MEB & EDS .....	40
II.3.2 Analyse en volume de l'échantillon .....	40

II.3.2.1 Analyse en volume : SDL.....	40
II.3.2.2 SIMS .....	41
II.3.3 La photo-électrochimie (PEC).....	43

## **CHAPITRE III : Etude de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 à 850°C sous hélium impur ..... 45**

III.1 Oxydation de l'Inconel 617 .....	47
III.1.1 Essai d'oxydation sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau.....	47
III.1.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.....	47
III.1.1.2 Validation du bilan massique .....	50
III.1.1.3 Observations de surface .....	51
III.1.1.4 Analyse en profondeur .....	53
III.1.1.5 Bilan massique .....	57
III.1.2 Essai d'oxydation sous une forte pression partielle en vapeur d'eau.....	59
III.1.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.....	59
III.1.2.2 Bilan massique .....	60
III.1.2.3 Observations de surface .....	60
III.1.2.4 Analyse en profondeur .....	61
III.1.3 Influence de la pression partielle en monoxyde de carbone.....	64
III.1.3.1 Résultats relatifs à différentes pressions partielles en monoxyde de carbone.....	64
III.1.3.2 Résultats relatifs à l'effet de la pression partielle en vapeur d'eau .....	65
III.1.4 Synthèse des résultats expérimentaux .....	66
III.2 Effet de Al et de Al-Ti sur l'oxydation de l'alliage à base de NiCrMoC.....	67
III.2.1 Résultat de l'oxydation de l'alliage NiCrMoC .....	68
III.2.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.....	68
III.2.1.2 Bilan massique .....	68
III.2.1.3 Observations de surface .....	69
III.2.1.4 Analyse en profondeur .....	70
III.2.2 Résultat sur l'oxydation des alliages NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al.....	71
III.2.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.....	71
III.2.2.2 Bilan massique .....	72
III.2.2.3 Observations de surface .....	73
III.2.2.4 Analyse en profondeur .....	74
III.2.3 Résultat sur l'oxydation de l'alliage NiCrMoC-2Al-0,4Ti .....	76
III.2.3.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.....	76
III.2.3.2 Bilan massique .....	77
III.2.3.3 Observations de surface .....	77
III.2.3.4 Analyses en profondeur.....	78
III.2.4 Synthèse des résultats expérimentaux. ....	79
III.3 Interprétation de la consommation de monoxyde de carbone.....	80
III.3.1 Rappel sur les paramètres influençant la consommation de monoxyde de carbone .....	80
III.3.2 Essais d'oxydation avec les marqueurs isotopiques $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ .....	81
III.3.2.1 Essais réalisés avec les alliages modèles NiCrMoC et NiCrMoC-2Al.....	82
III.3.2.2 Essai réalisé avec l'Inconel 617 .....	85
III.3.2.3 Conclusions .....	87
III.3.3 Modélisation cinétique de la consommation du monoxyde de carbone.....	88
III.4 Interprétation de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617.....	93
III.4.1 Effet de l'aluminium sur la croissance de la couche d'oxyde.....	93

III.4.2 Etude photo-électrochimique (PEC) de la couche d'oxyde formée sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau. ....	94
III.4.2.1 Photocaractéristique en énergie $I_{\text{phot}} = f(E)$ .....	94
III.4.2.2 Photocaractéristique en potentiel $I_{\text{phot}} = f(V)$ .....	96
III.4.3 Modélisation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617.....	98
III.4.3.1 Hypothèse de travail.....	98
III.4.3.2 Expression de la vitesse d'oxydation par $H_2O$ .....	99
III.4.3.2.1 Modèle cinétique n°1 : régime de diffusion pur.....	99
III.4.3.2.2 Modèle cinétique n°2 : régime cinétique mixte d'interface et de diffusion .....	101
III.4.3.2.3 Discussion des modèles cinétiques .....	102
III.4.3.3 Détermination des $k_p$ et de $k_l$ en fonction de la teneur en vapeur d'eau .....	103
III.4.3.4 Proposition du mécanisme réactionnel.....	104
III.4.3.4.1 Ecriture du mécanisme réactionnel .....	104
III.4.3.4.2 Expression des vitesses des étapes de diffusion et d'interface du régime mixte.....	107
III.4.3.5 Conclusion.....	110
III.5 Conclusion.....	111

## **CHAPITRE IV : Destruction de la couche d'oxyde à très haute température ..... 114**

IV.1 Effet de la vapeur d'eau sur la destruction de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 .....	117
IV.1.1 Cycle à deux paliers isothermes : 850°C et 980°C .....	117
IV.1.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG .....	117
IV.1.1.2 Bilan massique : validation jusqu'au dégagement brutal de CO .....	119
IV.1.1.3 Observations de surface .....	120
IV.1.1.4 Analyse en profondeur .....	123
IV.1.2 Cycle à un palier de 850°C (20 heures) suivi d'une rampe en température vers 1 200°C.....	126
IV.1.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG .....	126
IV.1.2.2 Bilan massique .....	128
IV.1.2.3 Observations de surface .....	128
IV.1.2.4 Analyse en profondeur .....	130
IV.1.3 Résumé des résultats expérimentaux .....	132
IV.2 Effet de Al et de Al-Ti sur la destruction de la couche d'oxyde.....	135
IV.2.1 Cycle à deux paliers isothermes : 850°C et 980°C .....	135
IV.2.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG. ....	135
IV.2.1.2 Bilan massique .....	137
IV.2.1.3 Observations de surface .....	137
IV.2.1.4 Analyse en profondeur .....	139
IV.2.2 Cycle à un palier de 850°C suivi d'une rampe en température jusqu'à 1 200°C.....	140
IV.2.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG .....	140
IV.2.2.2 Bilan massique .....	143
IV.2.2.3 Observation de surfaces .....	144
IV.2.2.4 Analyses en profondeur .....	148
IV.3 Synthèse des résultats expérimentaux.....	152
IV.4 Température critique $T_A$ .....	153
IV.4.1 Influence de la pression partielle de monoxyde de carbone .....	153
IV.4.2 Influence de la pression partielle en vapeur d'eau à travers l'activité du chrome .....	155

IV.4.3 Influence de l'aluminium et de la synergie aluminium – titane.....	156
IV.4.4 Mécanisme du début de réaction de destruction de la couche .....	158
IV.5 Origine du carbone dans la destruction de la couche d'oxyde.....	160
IV.6 Evolution de la destruction de la couche d'oxyde .....	163
IV.6.1 Formation de porosités à l'interface métal/oxyde.....	163
IV.6.2 Ecaillage de la couche d'oxyde : conséquence de la réaction de destruction de la couche.....	164
IV.6.3 mécanisme de propagation de la réaction de destruction.....	168
IV.7 Le devenir du chrome .....	170
IV.7.1 Dépôt de chrome en sous-couche : évolution de l'interface méta/oxyde.....	171
IV.7.2 Evaporation du chrome .....	173
IV.8 Modélisation cinétique de la destruction de la couche d'oxyde .....	177
IV.9 Conclusion .....	182
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>185</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>190</b>

# INTRODUCTION

## **I.1 Contexte de l'étude**

### ***I.1.1 Bref historique***

Face aux enjeux énergétiques et environnementaux auxquels notre planète est confrontée nous avons dès aujourd'hui besoin de sources d'énergie importantes, durables et sans émission de gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire peut apporter une contribution significative pour répondre à ces besoins et s'inscrit donc dans une perspective de développement durable.

Les réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération, comme notamment le Réacteur à gaz à Haute Température (RHT) [1], présentent des attraits importants pour satisfaire aux exigences énergétiques. Par ses températures de fonctionnement élevées (850°C à 1 000°C), le RHT permettrait d'atteindre des rendements énergétiques d'environ 50%. Il offrirait également la possibilité de produire très économiquement de l'eau potable, par dessalement de l'eau de mer en utilisant la chaleur résiduelle des systèmes fonctionnant à haute température. Le RHT a aussi pour vocation de produire de l'hydrogène, vecteur énergétique pour le futur en complément ou en substitut des hydrocarbures, avec de bons rendements [2-4]. C'est dans ce contexte de réflexion et de recherche qu'AREVA-NP a lancé le développement du réacteur VHTR (Very High Temperature Reactor) dont la température de fonctionnement souhaitée devrait avoisiner les 1 000°C. Le cadre de ces études a été défini à travers le programme ANTARES (AREVA New Technology based on Advanced gas-cooled Reactors for Energy Supply). Le projet VHTR a bénéficié du développement, dans les années 1970-1980, des RHT expérimentaux aux Etats-Unis (réacteur Peach Bottom de 1967 à 1974), en Allemagne (réacteur AVR de 1967 à 1988) et en Grande-Bretagne (réacteur DRAGON de 1966 à 1975) [5]. La conception du VHTR est basée sur celle des RHT expérimentaux à cycle indirect comme illustré à la figure 1. Ce cycle est appelé indirect puisque la chaleur produite dans le circuit primaire (réacteur) est transmise au circuit secondaire (production d'électricité) par le biais d'un échangeur de chaleur. Dans la conception actuelle, le fluide caloporteur du circuit primaire est un gaz inerte, l'hélium, porté à une pression de 50 à 70 bars et ayant une vitesse de circulation de quelques dizaines de m/s au sein du circuit primaire. Cependant le retour d'expériences a montré que l'hélium est toujours contaminé par des impuretés gazeuses (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>,...) [6-11] dont les pressions partielles n'excéderont pas quelques centaines de micro bars [12] mais qui suffiront pour être à l'origine de problèmes de corrosion à haute température. Dans cette étude, nous allons nous intéresser aux mécanismes de corrosion de l'Inconel 617, matériau candidat pour l'échangeur de chaleur, afin de mieux comprendre les phénomènes d'endommagement.

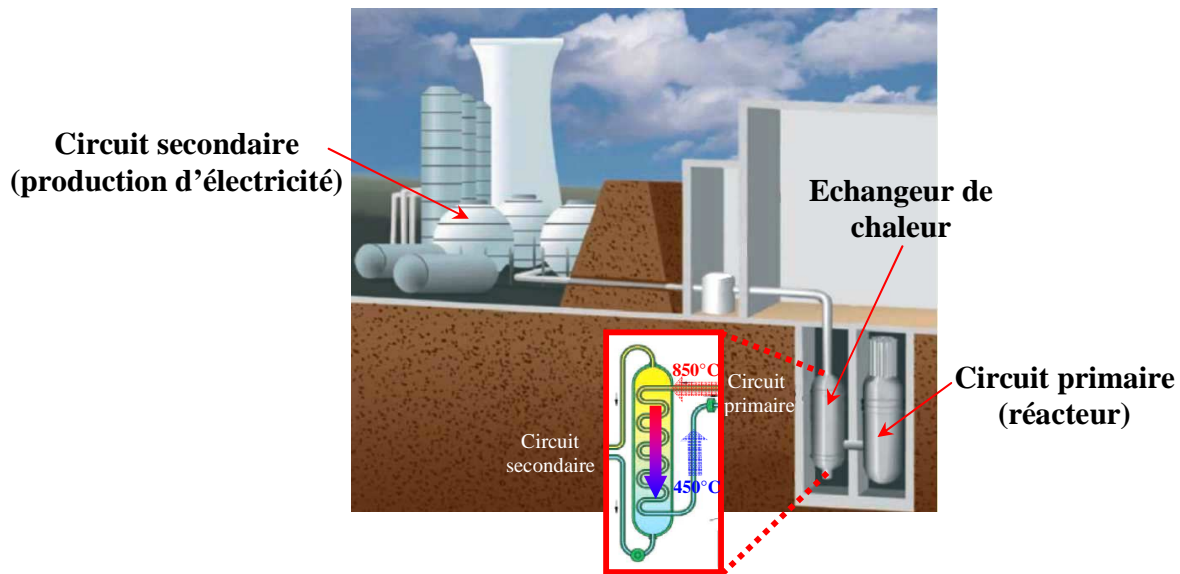
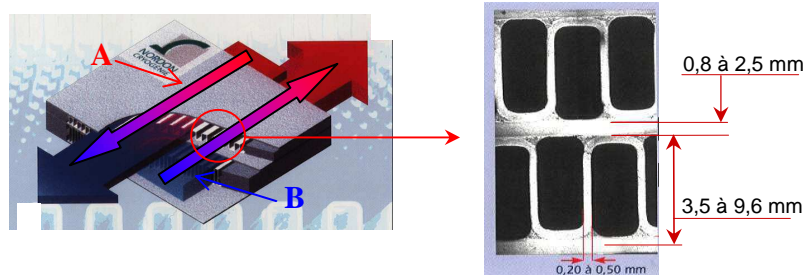


Figure 1 : Schéma d'un réacteur VHTR en cycle indirect refroidi par hélium.

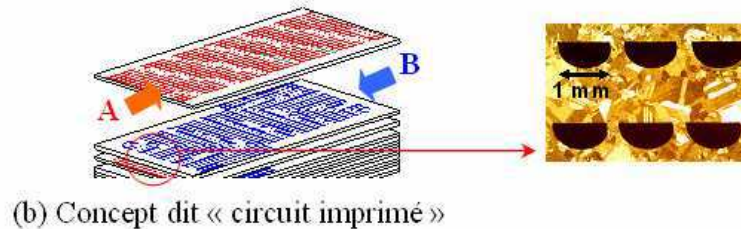
### 1.1.2 L'échangeur de chaleur

Comme nous l'avons précisé auparavant, l'échange de chaleur entre le milieu primaire et le milieu secondaire (caractérisé aussi par un caloporteur gazeux) est assuré par l'échangeur de chaleur. Pour garantir un rendement thermique maximal plusieurs conceptions de l'échangeur ont été envisagées. La figure 2 présente deux concepts à plaques, l'une ayant des ailettes et l'autre présentant des gravures appelé « circuit imprimé ». Cependant, quelle que soit la conception choisie, l'efficacité thermique dépendra fortement de l'épaisseur des plaques. Cela nécessite donc de réaliser des échangeurs de chaleur avec des épaisseurs très faibles, de l'ordre du millimètre. Programmé pour une durée de vie de 20 ans, l'échangeur de chaleur doit donc présenter une bonne tenue face aux sollicitations mécaniques, notamment au fluage et face aux effets d'environnement liés aux impuretés gazeuses présentes dans le circuit primaire.



(a) Concept à plaque-ailettes





A : Caloporteur gazeux du milieu primaire  
B : Caloporteur gazeux du milieu secondaire

Figure 2 : Conceptions à plaques de l'échangeur de chaleur du RHT : (a) concept à plaque-ailettes, (b) concept dit « circuit imprimé ».

### 1.1.3 Choix du matériau pour l'échangeur de chaleur : l'Inconel 617

Les matériaux métalliques envisagés pour la fabrication de ce composant font partie de la catégorie des superalliages Ni-Cr durcis par solution solide et par carbures [13]. Parmi ces alliages, le choix d'AREVA-NP s'est porté sur l'Inconel 617 qui présente un très bon compromis en terme de propriétés mécaniques [14-17] et de résistance à la corrosion. Cet alliage présente l'avantage d'avoir été le matériau de référence dans les programmes de développement des RHT en Allemagne (réacteur AVR). Dans le tableau 1, nous trouvons la composition pondérale de l'Inconel 617 selon la norme ASME et de la nuance qui sera étudiée dans ce travail de thèse.

Inconel 617	Ni	Cr	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Fe	Si
Min	Reste	20	8	10	0,05	0,8	0	0	0	0
Max	Reste	24	10	15	0,15	1,5	0,6	0,5	3	0,5
Thèse	Reste	21,56	9,21	12	0,06	1,01	0,4	0,10	0,95	0,15

Tableau 1 : Compositions pondérales en pourcentage massique de l'Inconel 617 selon la norme ASME puis de la nuance qui sera étudiée dans ce travail de thèse.

L'Inconel 617 contient 22 % massique de chrome permettant de former une couche d'oxyde à base de chrome en milieu oxydant. La résistance mécanique de l'alliage est apportée par le chrome et le molybdène (carbures  $\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ ), le titane (carbures  $\text{TiC}$ ), l'aluminium (phase  $\gamma'$  :  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), et le cobalt qui augmente la résistance au fluage par durcissement en solution solide.

## I.2 Problématique et objectifs de la thèse

La renaissance de la filière des RHT tire parti des progrès technologiques et industriels réalisés depuis les années 1970, cependant des développements significatifs doivent être encore menés pour accroître les marges de sûreté permettant de répondre favorablement aux exigences requises pour les réacteurs du futur. Comme nous l'avons annoncé au début, le fluide caloporteur du circuit primaire, l'hélium, est contaminé par des impuretés gazeuses  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  et  $N_2$  avec des pressions partielles de l'ordre de la centaine de micro bars pouvant mener à la ruine des composants métalliques par des processus d'oxydation interne, de carburation ou encore de décarburation [8, 18-23]. En effet, toute carburation ou décarburation massive de l'échangeur de chaleur induirait respectivement une fragilisation ou une baisse de la résistance mécanique. La bonne tenue mécanique de l'échangeur de chaleur dépendra donc des teneurs d'impuretés gazeuses de l'hélium mais aussi de la température. Pour limiter tout échange de carbone avec l'extérieur, le processus d'oxydation sera privilégié dans le but de former *in situ* une couche d'oxyde à la surface de l'Inconel 617.

C'est dans cette perspective que ce travail de thèse s'inscrit. Le premier objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 formée à 850°C, température de fonctionnement nominale. Pour cela, deux axes de recherche seront conduits. Le premier consistera à étudier l'influence des impuretés gazeuses oxydantes c'est-à-dire la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone sur l'oxydation de l'Inconel 617. Notons que dans le cas du monoxyde de carbone, l'oxydation sera accompagnée d'une carburation de l'alliage. Le second sera consacré à l'étude de l'influence de deux éléments mineurs de l'Inconel 617, à savoir l'aluminium et le titane, sur la croissance de la couche d'oxyde à partir d'alliages modèles à base de NiCrMoC. En effet, ces deux éléments mineurs ont une action marquée sur l'oxydation de l'alliage (épaisseur de la couche d'oxyde surfacique, oxydation interne, etc.) mais les résultats tirés de la littérature sont très controversés. Les résultats issus des différentes compositions d'alliages modèles pourront servir de support dans une perspective d'optimisation des teneurs d'aluminium et de titane dans la composition nominale de l'Inconel 617 et ce, dans le respect de la norme *ASME*.

Nous montrerons dans la suite de ce travail que l'intégrité de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 est compromise lorsque la température dépasse une température critique. Le second objectif est donc consacré au processus de destruction de la couche d'oxyde à plus haute température. On s'intéressera à l'influence de la vapeur d'eau, de l'aluminium et du titane sur ce processus.

Afin d'atteindre ces deux objectifs, cette étude se présentera suivant 4 chapitres :

Le premier chapitre bibliographique présentera une revue des connaissances des différents travaux effectués dans ce domaine. Pour ce faire, nous nous appuierons notamment sur une étude thermodynamique de l'oxydation et de la carburation de l'Inconel 617 pour une atmosphère d'hélium impur considérée comme « bénigne » à 850°C. Les prévisions thermodynamiques seront ensuite confrontées au retour d'expériences des RHT expérimentaux. Le résultat de ces deux approches permettra de faire un point sur le caractère protecteur de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. Nous poursuivrons cette revue de connaissance en évoquant les quelques études qui ont été consacrées aux effets de l'aluminium et du titane sur les processus d'oxydation. Enfin, nous

achèverons ce chapitre en présentant le processus de destruction de la couche d'oxyde tel que détaillé dans les années 1970-1980.

Le deuxième chapitre s'ouvrira sur la présentation des matériaux utilisés au cours de ce travail. L'établissement des lois de comportement de l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium chargée d'impuretés gazeuses pourra être réalisé si et seulement si les conditions environnementales sont parfaitement reproduites. Cela nécessitera de réaliser un dispositif expérimental spécifique avec des appareillages de mesure capables de suivre de faibles évolutions de gaz, de masse, etc. La description de notre installation sera donc détaillée et commentée. Nous terminerons ce chapitre par la présentation des techniques expérimentales qui seront utilisées en complément d'analyse.

Dans le troisième chapitre, nous entreprenons une campagne d'essais avec l'Inconel 617 pour déterminer l'influence des impuretés gazeuses oxydantes, c'est-à-dire la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone sur les processus d'oxydation de l'Inconel 617 à une température de 850°C. Ce travail s'accompagnera d'une seconde campagne d'essais réalisée avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti pour déterminer le rôle de l'aluminium et du titane sur la croissance de la couche d'oxyde. Ces résultats expérimentaux seront discutés et permettront d'aboutir à une modélisation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617.

Le dernier chapitre sera dédié à la destruction de la couche d'oxyde, formée à 850°C. L'objectif étant d'apporter de nouvelles pistes de réflexion en étudiant de nouveaux paramètres comme le rôle de la vapeur d'eau, de l'aluminium et du titane sur la destruction de la couche d'oxyde ce qui permettra de proposer *in fine* un mécanisme réactionnel.

# **CHAPITRE I**

## **Revue des connaissances**

## I.1 L'origine de la pollution de l'hélium

L'emploi de l'hélium comme gaz caloporteur dans le circuit primaire des RHT devrait éliminer tout problème d'attaque de matériaux. Mais la présence d'impuretés gazeuses ne permet pas d'écarter le risque d'une perte des propriétés mécaniques de l'échangeur de chaleur sur le long terme. Le retour d'expériences indique que les impuretés gazeuses sont H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>. Ces impuretés gazeuses proviennent principalement de l'air qui pénètre dans l'enceinte du circuit primaire durant les périodes de maintenance et d'alimentation en combustible du réacteur. Après ces périodes de mise à l'air, les systèmes de purification du circuit primaire permettent de diminuer considérablement les teneurs des polluants dans la gamme de la centaine de micro bars. Lors du fonctionnement du réacteur, la nature de l'atmosphère évolue en raison de l'émission progressive des impuretés gazeuses piégées dans le carbone graphite constitutif du cœur du réacteur et de différentes réactions entre le carbone graphite et les impuretés gazeuses [24-26]. L'élimination partielle voire totale du dioxyde de carbone et de l'oxygène a lieu par les réactions (R. 1) et (R. 2) ce qui a pour conséquence d'augmenter la quantité de monoxyde de carbone dans l'atmosphère. Par contre, la cinétique d'oxydation du carbone graphite par la vapeur d'eau est trop lente pour éliminer totalement la vapeur d'eau (R. 3). Enfin, la gazéification du graphite par l'hydrogène selon la réaction (R. 4) peut aussi être rencontrée en environnement RHT.



Le tableau 2 donne une illustration des différentes pressions partielles d'impuretés gazeuses mesurées dans le circuit primaire des réacteurs expérimentaux [12, 27, 28].

Nom des Réacteurs	Pressions partielles des impuretés gazeuses en $\mu$ bar					
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Peach Bottom	<12	225	-	12	12	15
DRAGON	1	20	<0,4	12	3	3
AVR	30	300	100	100	-	-

**Tableau 2 : Compositions des atmosphères d'hélium impur relevées dans les RHT expérimentaux : Peach Bottom, DRAGON et AVR.**

Pour limiter tout échange de carbone entre l'environnement et l'échangeur de chaleur, la formation *in situ* d'une couche d'oxyde protectrice à la surface de l'échangeur de chaleur sera privilégiée. Le retour d'expériences des RHT expérimentaux a permis de définir la composition d'une atmosphère dite « bénigne », He – PNP (*Prototype Nuclear Plant*), dont sa composition est rappelée dans le tableau 3.

Pressions partielles en impuretés présentes dans le He-PNP (μbar)			
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CH <sub>4</sub>
500	1,5	15	20

**Tableau 3 : Composition de l'atmosphère d'hélium impur PNP, dite « bénigne », permettant de former *in situ* une couche d'oxyde à caractère protecteur afin de limiter les échanges de carbone entre l'échangeur thermique et l'atmosphère d'hélium impur.**

La pression partielle en vapeur d'eau est maintenue à un niveau suffisamment faible afin de limiter l'oxydation des structures en carbone graphite mais suffisant pour permettre la formation d'une couche d'oxyde en surface de l'alliage. La pression partielle en monoxyde de carbone est fixée à 15 μbar dans la mesure où, malgré son pouvoir carburant, cette impureté est essentielle pour assurer l'intégrité de la couche d'oxyde comme nous le verrons dans le paragraphe I.5. Les pressions partielles en méthane et en hydrogène représentent les pressions résiduelles liées aux sources de pollution dans le milieu primaire. Pour tenter de garantir ces teneurs en impuretés de nouveaux systèmes de purification devront être mis en place au sein du circuit primaire des futurs RHT.

## I.2 Comportement de l'Inconel 617 dans un milieu d'hélium impur « bénin »

La forte vitesse de circulation du gaz caloporteur et les faibles pressions partielles en impuretés gazeuses présentes dans une atmosphère de 50 à 70 bars d'hélium ne permettent pas d'envisager des réactions de type gaz/gaz mais seulement des réactions de type métal/gaz [6, 7, 29]. Dans le but de mieux comprendre les enjeux que présente l'étude du comportement en corrosion de l'Inconel 617 sous hélium impur, nous présentons dans les deux parties suivantes, une description du comportement de l'alliage selon une approche thermodynamique (via les tables thermodynamiques de *Facstage*) pour ensuite aborder les aspects cinétiques via les résultats expérimentaux tirés de la littérature.

### I.2.1 Approche thermodynamique des processus de corrosion

#### I.2.1.1 Stabilité des oxydes

En considérant que les réactions à la surface du métal sont à l'équilibre thermodynamique dans l'environnement des RHT, la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'Inconel 617 dépendrait du pouvoir oxydant de l'atmosphère d'hélium impur ( $PO_2^{atm}$ ) qui serait fixé par le ratio  $(PH_2O/PH_2)^{atm}$  donné par la réaction (R. 5).



$$PO_2^{atm} = \left[ \frac{1}{K_{eq}^{R.5}} \cdot \left( \frac{PH_2O}{PH_2} \right)^{atm} \right]^2 \text{ ou encore } \left( \frac{PH_2O}{PH_2} \right)^{atm} = K_{eq}^{R.5} \cdot \sqrt{PO_2^{atm}} \quad (Eq. 1)$$

avec  $K_{eq}^{R.5}$  la constante d'équilibre de la réaction (R. 5).

La figure 3 reproduit le domaine de stabilité de l'oxyde susceptible d'être formé par une mole de vapeur d'eau pour l'ensemble des éléments d'alliage de l'Inconel 617 pris comme métal pur (activité du métal égale à 1). Il apparaît que pour l'atmosphère d'hélium PNP seuls les éléments Ni, Mo, Fe et Co ne sont pas oxydables dans la plage de température de fonctionnement du réacteur comprise entre 850°C et 1000°C (figure 3).

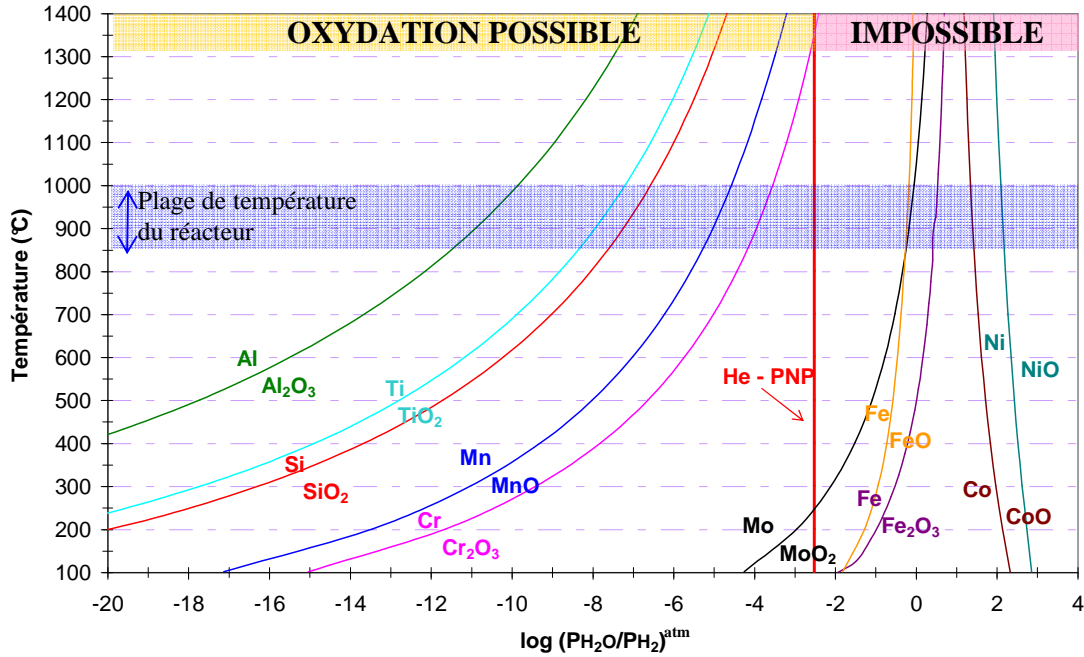


Figure 3 : Stabilité thermodynamique des oxydes formés par les différents éléments d'alliage de l'Inconel 617 sous l'atmosphère dite « bénigne » (He – PNP) avec l'hypothèse que l'activité du métal est égale à 1.

Parmi les différents éléments d'alliage, il apparaît clairement que l'oxydation de l'Inconel 617 sera pilotée par l'oxydation du chrome au vu de sa concentration massique (22 %) dans l'alliage. Ainsi, nous pourrions résumer l'oxydation par la vapeur d'eau de l'alliage par la réaction suivante :



#### I.2.1.2 Stabilité des carbures

Selon l'espèce carburante considérée dans l'atmosphère d'hélium PNP (méthane ou monoxyde de carbone), le pouvoir carburant de l'atmosphère peut être établi soit par l'équilibre (R. 7), soit par l'équilibre (R. 8) :



$$a_C^{atm} = K_{eq.}^{R.7} \cdot \left( \frac{PCO \cdot PH_2}{PH_2O} \right)^{atm} \quad (Eq. 2)$$



$$a_C^{atm} = K_{eq.}^{R.8} \cdot \left( \frac{PCH_4}{PH_2^2} \right)^{atm} \quad (Eq. 3)$$

avec  $K_{eq.}^{R.7}$  et  $K_{eq.}^{R.8}$  les constantes d'équilibre respectives des réactions (R. 7) et (R. 8) et  $a_C^{atm}$  l'activité du carbone dans l'atmosphère.

Le résultat des deux calculs d'activité du carbone dans l'atmosphère d'hélium impur PNP supposé en équilibre avec l'activité du carbone dans l'alliage est reporté à la figure 4. Cette figure présente la stabilité thermodynamique des carbures susceptibles de se former au vu de la composition de l'Inconel 617 et en supposant que l'activité du métal égale à l'unité. Selon l'espèce carburante, deux interprétations peuvent être données. Avec le méthane, l'activité du carbone dans l'atmosphère mènerait à une valeur très supérieure à 1 ( $\sim 10^3$ ). Le carbure le plus stable thermodynamiquement est celui dont l'activité en carbone à l'équilibre est la plus faible. Ainsi, nous trouverions le carbure TiC suivi du carbure de chrome avec la stoechiométrie  $Cr_{23}C_6$ . A contrario, avec le monoxyde de carbone, seul le carbure TiC serait thermodynamiquement stable. Ces deux cas d'étude montrent que les régimes de carburation peuvent être très différents si le monoxyde de carbone et/ou le méthane participent à la carburation. Comme pour l'oxydation et compte tenu de la composition de l'alliage de l'Inconel 617, les carbures majeurs susceptibles de se former sous un fort pouvoir carburant ( $a_C = 1$ ) seraient les carbures de chrome de type  $Cr_{23}C_6$  et, dans une moindre mesure, le  $Cr_7C_3$ .

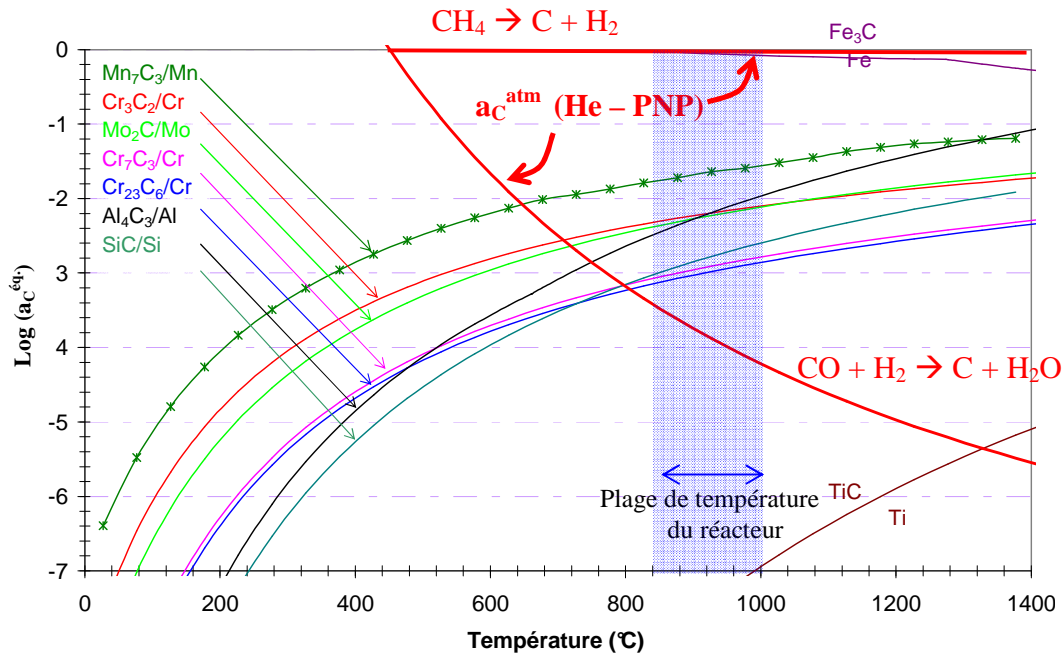


Figure 4 : Stabilité thermodynamique des carbures formés par les différents éléments d'alliage de l'Inconel 617 sous l'atmosphère dite « bénigne » (He – PNP) avec l'hypothèse que l'activité du métal est égale à 1.



### 1.2.1.3 Diagramme de stabilité du chrome

Bien que des réactions de corrosion soient possibles avec les éléments mineurs, le comportement de l'Inconel 617 peut être décrit à l'aide du diagramme de stabilité du chrome qui représente les composés de Cr stables en fonction des activités d'oxygène et de carbone de l'atmosphère ( $PO_2^{atm}$ ,  $a_C^{atm}$ ). Trois frontières doivent être définies pour construire ce diagramme :

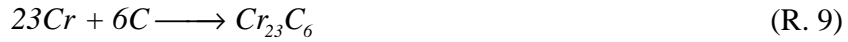
- la frontière entre le chrome métal et son oxyde, donnée par l'équilibre :



$$\left( \frac{PH_2O}{PH_2} \right)^{eq.} = \sqrt[3]{\frac{1}{K_{eq.}^{R.6}} \cdot \frac{1}{(a_{Cr})^2}} \quad (Eq. 4)$$

avec  $K_{eq.}^{R.6}$  la constante d'équilibre de la réaction (R. 6) et  $a_{Cr}$  l'activité du chrome dans l'alliage.

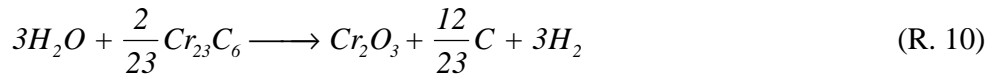
- la frontière entre le chrome métal et le carbure  $Cr_{23}C_6$ , donnée par l'équilibre :



$$a_C^{eq.} = \sqrt[6]{\frac{1}{K_{eq.}^{R.9}} \cdot \frac{1}{(a_{Cr})^{23}}} \quad (Eq. 5)$$

avec  $K_{eq.}^{R.9}$  la constante d'équilibre de la réaction (R. 9) et  $a_{Cr}$  et  $a_C^{eq.}$  l'activité du chrome et du carbone dans l'alliage.

- la frontière entre l'oxyde et le carbure de chrome, donnée par l'équilibre :



$$\left( \frac{PH_2O}{PH_2} \right)^{eq.} = \sqrt[3]{\frac{a_C^{eq.}}{K_{eq.}^{R.10}}} \quad (Eq. 6)$$

avec  $K_{eq.}^{R.10}$  la constante d'équilibre de la réaction et  $a_C^{eq.}$  l'activité du carbone dans l'alliage.

La représentation graphique de ces trois frontières pour le chrome pur (activité égale à l'unité) est donnée à la figure 5-a. Cependant, pour utiliser correctement ce diagramme dans le cadre des processus de corrosion de l'Inconel 617, il convient de prendre en compte l'activité du chrome dans l'alliage, qui diffère de l'unité [30]. De récents travaux [31] ont permis d'estimer l'activité du chrome dans l'Inconel 617 à 0,69 pour une température de 900°C. La diminution de l'activité en chrome (par rapport à l'unité) a pour conséquence d'augmenter les valeurs du ratio  $PH_2O/PH_2$  (Eq. 4) et l'activité du carbone (Eq. 5) correspondant au domaine de stabilité du chrome métallique, et donc de déplacer les frontières comme le montre la figure 5-b.

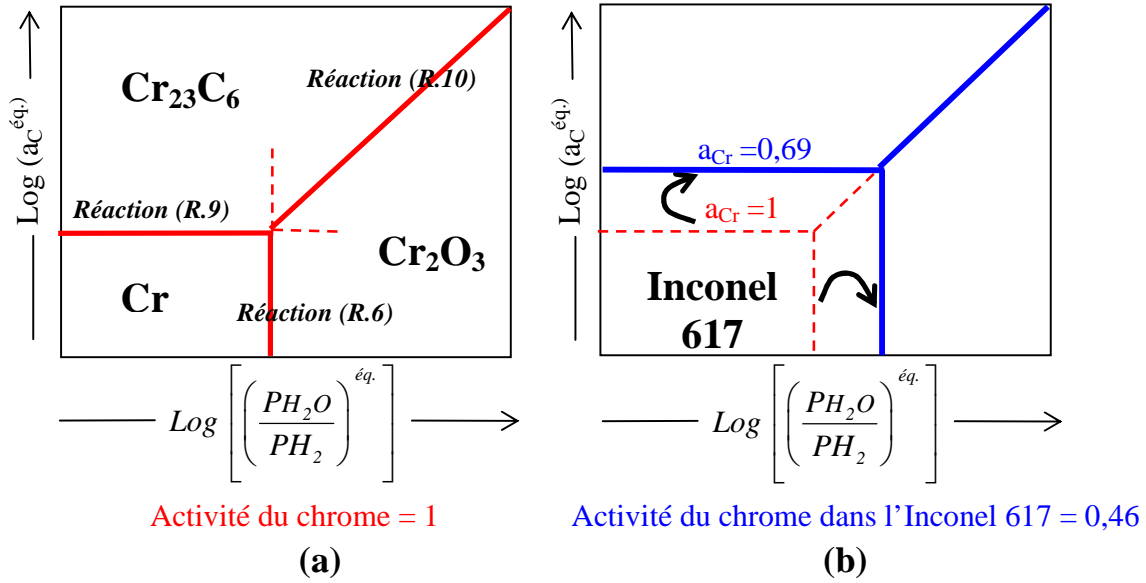


Figure 5 : Représentation graphique du diagramme de stabilité du chrome à une température donnée : (a) pour du chrome pur et (b) pour une activité en chrome dans l'Inconel 617 estimée à 0,69 [31].

Quadackers [32] utilise ce diagramme comme support à ses expériences et propose de tracer une quatrième frontière qui permet de caractériser le pouvoir carburant ou décarburant du monoxyde de carbone, supposé en équilibre avec l'eau et l'hydrogène sur les surfaces métalliques (réaction (R. 7)). Cette frontière, donnée par la relation (Eq. 2), est représentée par la ligne oblique en trait continu sur la figure 6. Au dessus de cette frontière le monoxyde de carbone est carburant, au-dessous de cette frontière il est décarburant.

Les quatre frontières de la figure 6 désignent sept zones notées par les chiffres romains et correspondent aux situations thermodynamiques suivantes :

- **Zone I** : le chrome à l'état métal dans l'Inconel 617 est la phase stable, ni l'oxyde, ni le carbure de chrome ne sont stables et le monoxyde de carbone est décarburant ;
- **Zone II** : l'oxyde de chrome est stable mais pas le carbure de chrome et le monoxyde de carbone est décarburant ;
- **Zone IIIa** : l'oxyde de chrome est stable mais pas le carbure et le monoxyde de carbone est carburant ;
- **Zone IIIb** : l'oxyde est plus stable que le carbure de chrome et le monoxyde de carbone est carburant ;
- **Zone IVa** : le carbure de chrome est plus stable que l'oxyde et le monoxyde de carbone est carburant ;
- **Zone IVb** : le carbure de chrome est stable mais pas l'oxyde et le monoxyde de carbone est carburant ;
- **Zone V** : le carbure de chrome est stable mais pas l'oxyde et le monoxyde de carbone est décarburant.

Pour prédire le comportement de l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium impur, la première étape consiste à calculer les pouvoirs oxydant et carburant de l'atmosphère et à les reporter sur le

diagramme de stabilité du chrome « modifié ». Les pouvoirs oxydant et carburant qui caractérisent l'atmosphère d'hélium impur PNP (explicités auparavant) sont présentés sur la figure 6 (situés sur la ligne oblique en trait discontinu donnée par une pression partielle en monoxyde de carbone égale à 15  $\mu$ bar) pour une température de 850°C et avec une activité de chrome de 0,69. Le point A correspond à un pouvoir carburant de l'atmosphère imposé par le monoxyde de carbone (ce qui suppose que le méthane ne réagit pas). Dans cet environnement, le milieu peut oxyder le chrome, mais le carbure de chrome n'est pas thermodynamiquement stable. Par ailleurs, la présence de méthane dans le milieu PNP rendra thermodynamiquement stable le carbure de chrome mais pas l'oxyde (point B, qui suppose que la réaction du méthane avec l'eau la consomme presque totalement au voisinage des surfaces métalliques).

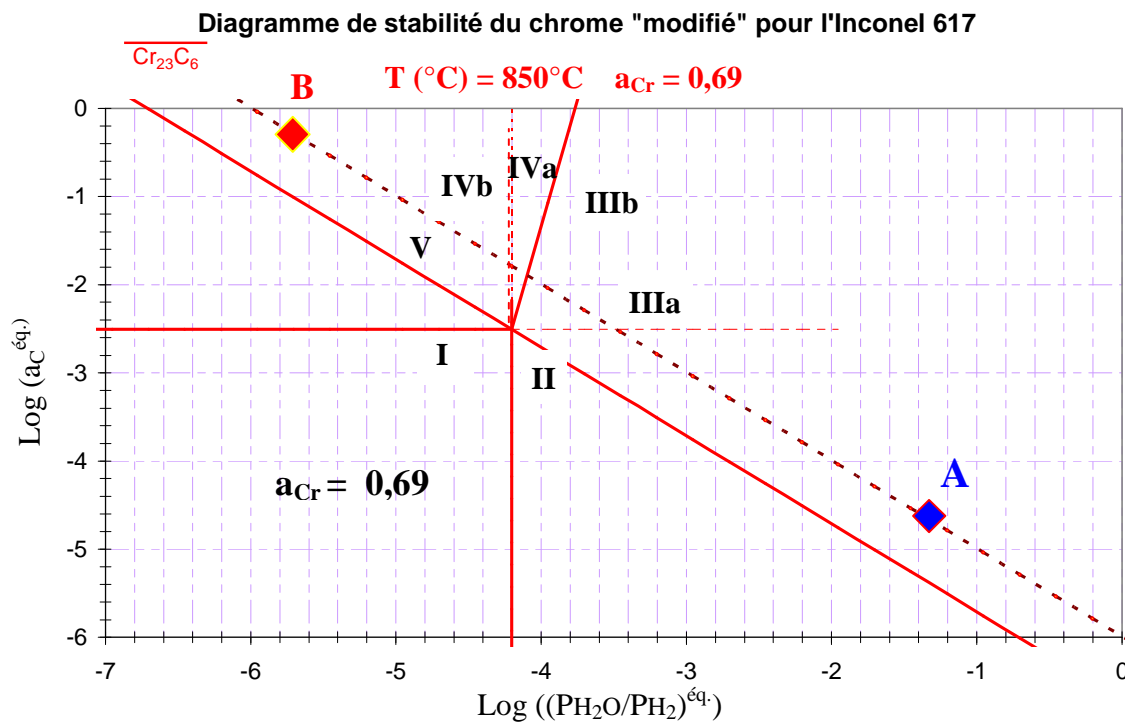


Figure 6 : Diagramme représentant les différents domaines de stabilité des espèces à base de chrome établi pour une température de 850°C et pour une activité du chrome égale à 0,69 (Inconel 617) [31]. L'atmosphère d'hélium impur PNP, caractérisée par le point A (pouvoir carburant imposé par le monoxyde de carbone) et par le point B (pouvoir carburant imposé par le méthane) donne une interprétation thermodynamique différente du comportement de l'Inconel 617.

### 1.2.2 Retour d'expériences : approche cinétique

Dans un environnement, comme celui défini par l'hélium impur PNP (Zone IIIa de la figure 6), l'Inconel 617 est recouvert d'une couche d'oxyde. Les auteurs [9, 33-36] s'accordent pour dire que la croissance de la couche d'oxyde est externe et pilotée par la diffusion du chrome interstitiel à travers l'oxyde. La cinétique de la croissance de la couche d'oxyde n'a jamais fait l'objet d'une étude poussée. Par conséquent, le régime cinétique est souvent approximé à un régime parabolique

dont les constantes paraboliques varient entre  $1.10^{-12}$  et  $4.10^{-10} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  [37-40] pour une température de  $950^\circ\text{C}$  –  $1000^\circ\text{C}$  en milieu RHT. Les analyses de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 (figure 7-a) montrent qu'elle est constituée d'un oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [32, 41] avec la présence de titane soit en solution dans la chromine [42], soit sous la forme d'un oxyde  $\text{TiO}_2$  [43]. Les micrographies de la couche d'oxyde dévoilent également la présence de particules métalliques. Jonhson et Lai [44] indiquent que ces particules métalliques ont une composition proche de la matrice à l'exception du chrome qui présente une teneur inférieure à la teneur nominale de l'alliage.

L'observation microscopique du métal sous-jacent de l'Inconel 617 révèle différentes microstructures en fonction de la profondeur analysée. Tout d'abord, la sous-couche est marquée par une oxydation interne d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [37, 42, 44]. Sous cette oxydation interne apparaît une zone dépourvue de carbures [45] (figure 7-b). La plupart des auteurs [39, 46, 47] interprètent ce phénomène comme étant la conséquence d'un appauvrissement en chrome lié à la formation, en surface, de la couche de chromine. Cet appauvrissement en chrome influencerait l'équilibre de la réaction (R. 9) et provoquerait la dissolution des carbures. En dessous de cette zone, apparaît une bande de carbures sur quelques centaines de microns, observée aussi par de nombreux auteurs [33, 42, 44]. Cette zone carburée est ensuite suivie de la microstructure originelle de l'alliage.

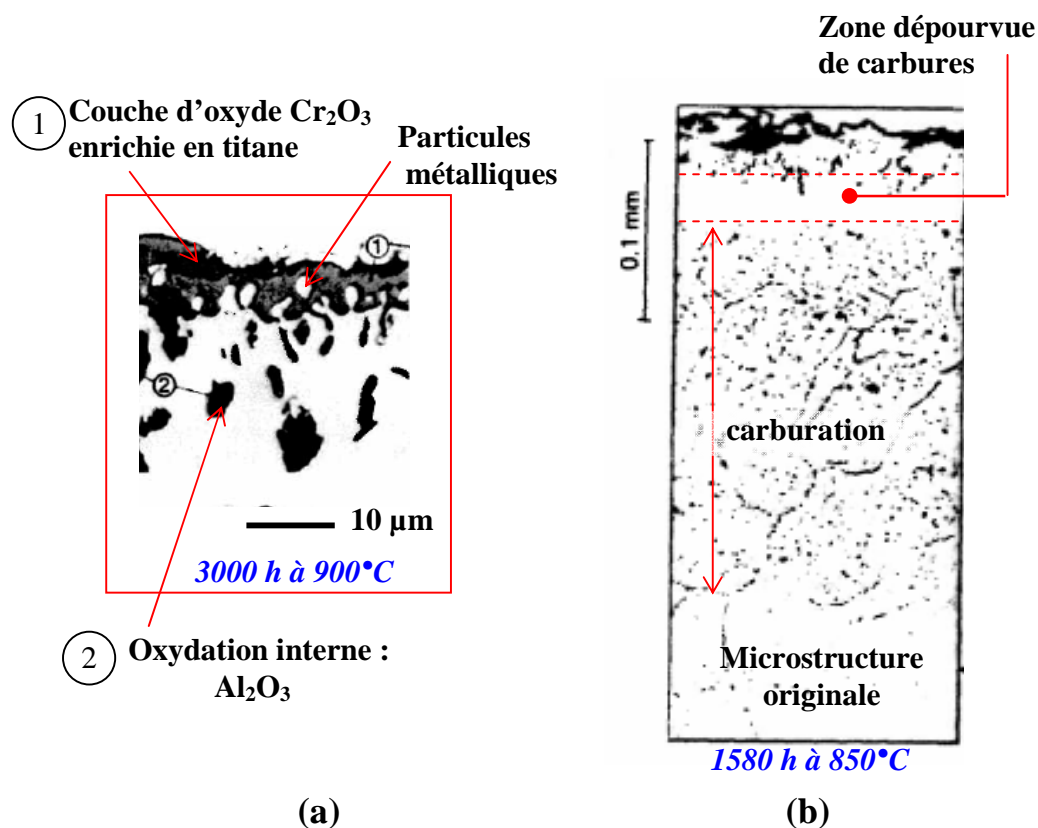


Figure 7 : Coupes transverses de l'Inconel 617 après une exposition sous une atmosphère d'hélium impur dite bénigne (He – PNP) : (a) durant 3000 heures à  $900^\circ\text{C}$  révèle une couche de chromine enrichie en titane incluant des particules métalliques et en sous-couche un oxyde d'alumine [42] puis (b) durant 1580 heures à  $850^\circ\text{C}$  révèle sous l'oxyde d'alumine une zone dépourvue de carbures suivi d'une zone carburée pour ensuite trouver la microstructure originale de l'alliage [33].

Le parallèle entre les résultats expérimentaux de l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium impur PNP (couche d'oxyde associée à une carburation en sous-couche) et les prévisions thermodynamiques du diagramme de stabilité du chrome « modifié » montre qu'aucune des deux situations, points A et B de la figure 6, ne permet de représenter les conditions thermodynamiques à la surface du métal. En effet, mise à part la Zone I du diagramme de stabilité du chrome « modifié », la situation dans les autres domaines est plus complexe. Les considérations thermodynamiques à partir des compositions nominales du milieu et de l'alliage ne suffisent pas à prévoir le comportement du matériau. Dans de telles situations, l'observation des phénomènes de dégradation et la confrontation au diagramme d'équilibre suggèrent la présence de conditions thermodynamiques locales. Avec de telles hypothèses, des mécanismes de dégradation peuvent être proposés.

### ***1.2.3 Modèle de Quadakkers : formation d'une couche d'oxyde poreuse***

Pour commenter la formation d'une couche d'oxyde en surface de l'Inconel 617 associée à une carburation en sous-couche, Quadakkers [9, 38, 41] propose d'inclure des critères morphologiques concernant la couche d'oxyde. L'auteur considère que le transfert de carbone dans la couche d'oxyde est nul et envisage alors une couche d'oxyde poreuse pour faciliter l'accès des impuretés gazeuses carburantes vers l'interface métal/oxyde. Cependant expérimentalement aucun auteur ne décrit la couche d'oxyde de l'Inconel 617 comme poreuse. Comme la vapeur d'eau est l'espèce gazeuse dont la teneur est la plus faible, Quadakkers considère que les milieux locaux sont appauvris en vapeur d'eau. Le point représentatif de ces milieux sur un diagramme de stabilité du chrome « modifié » (figure 6) se déplace sur la ligne oblique correspondant à la relation (Eq. 2) pour une pression partielle en monoxyde de carbone égale à celle du milieu nominal. Ainsi, si le gaz pénétrant dans le pore est en équilibre avec la phase oxyde alors le pouvoir oxydant établi à l'interface métal/oxyde c'est-à-dire au fond du pore, sera défini par  $PO_2^{eq.}$ , pression de dissociation de l'oxyde ou encore par le ratio  $PH_2O/PH_2^{eq.}$  (Eq. 4). En diminuant le pouvoir oxydant, la relation (Eq. 2) indique que le pouvoir carburant de l'atmosphère au fond d'un pore devient supérieure à  $a_C^{eq.}$  (point A' de la figure 8).

Ainsi, Quadakkers montre que, par l'existence de pores débouchant dans la couche d'oxyde et par une carburation pilotée par le monoxyde de carbone, les résultats expérimentaux peuvent être justifiés. Il rajoute que la carburation par le méthane est gouvernée par des facteurs cinétiques plutôt que thermodynamiques. A l'issue de ces expériences, Quadakekrs conclut que le méthane n'est carburant que si le rapport  $PCH_4/PH_2O$  est supérieur à 100.

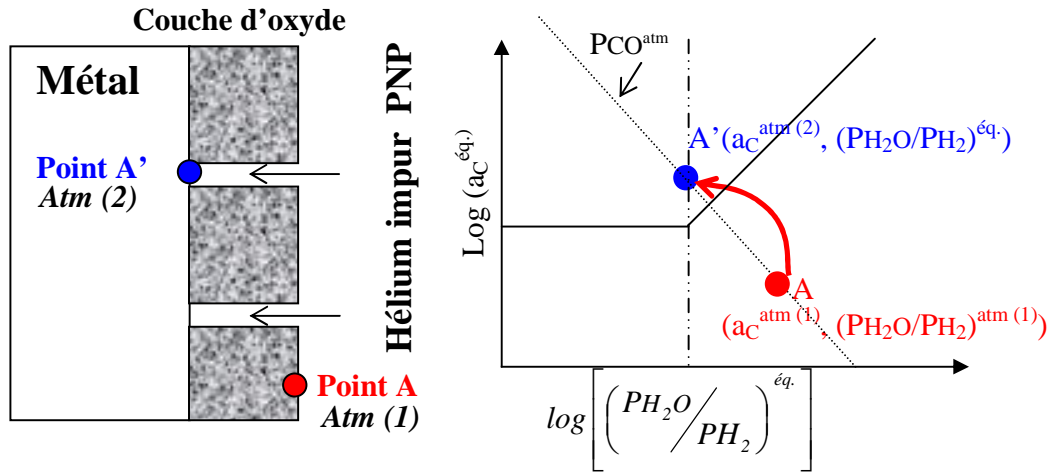


Figure 8 : Influence de la morphologie de la couche d'oxyde sur les pouvoirs oxydant et carburant de l'atmosphère d'hélium impur : (a) cas pour une couche d'oxyde non poreuse, (b) cas pour une couche d'oxyde poreuse.

L'hypothèse de la formation d'une couche d'oxyde poreuse pour expliquer les résultats expérimentaux n'est pas propre à Quadakkers. Dans des environnements bien différents de celui des RHT, nous retrouvons cette hypothèse pour expliquer la réactivité du monoxyde de carbone, du soufre ou encore de l'azote car toutes ces impuretés gazeuses semblent réagir à l'interface métal/oxyde. En effet, des carbures, des sulfures ou des nitrures sont observés en dessous d'une couche d'oxyde *a priori* compacte [48, 49]. La raison invoquée pour interpréter ces résultats est d'envisager la présence, dans la couche d'oxyde, de nano canaux qui n'ont pourtant jamais été observés par imagerie. C'est la raison pour laquelle on suppose que la taille des canaux est de l'ordre du nanomètre. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer la possibilité de formation de nano canaux comme la théorie de la croissance dissociative ou perforative qui se produit préférentiellement au niveau des joints de grains [50, 51] ou la génération de contrainte interne dans la couche [52, 53].

#### 1.2.4 Rôle de l'oxydation dans le processus de carburation

Des auteurs [38, 42, 44, 54] s'accordent pour dire que la carburation de l'alliage sous hélium impur augmente en fonction du temps d'exposition et de la température. A une température donnée, la vitesse de carburation s'écrit :

$$\frac{\Delta m_c}{S} = K \cdot t^n \quad (\text{Eq. 7})$$

avec  $\Delta m$  la prise de masse du carbone (kg),  $S$  l'aire de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ),  $K$  la constante de vitesse ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ ) et  $t$  le temps (s).

Derrière cette expression générale, il ressort que la valeur de  $n$  diffère en fonction de la composition de l'atmosphère [54]. Dans le cas d'une atmosphère pauvre en vapeur d'eau ( $P_{H_2O} < 1 \mu\text{bar}$ ), la vitesse de carburation est relativement plus élevée que la vitesse d'oxydation et la valeur de  $n$  tend vers 1. En reprenant les conditions environnementales appliquées par Brenner [7] ( $900^\circ\text{C}$  sous  $0,3 \mu\text{bar H}_2\text{O}$ ,  $500 \mu\text{bar H}_2$ ,  $40 \mu\text{bar CO}$  et  $50 \mu\text{bar CH}_4$  (correspondant à la Zone IIIb de la figure 6)), l'Inconel 617 développe après 10 000 heures une couche biphasée dont la zone extérieure est constituée de carbures (phase claire) et la partie inférieure représente un oxyde non compact (phase sombre) (figure 9). La couche à la surface de l'Inconel 617 est définie comme étant « mixte » et ne permet pas de protéger l'alliage d'une carburation massive. La présence de carbures dans la couche d'oxyde a aussi été observée par Johnson et Lai [44] sous une atmosphère quasi identique ( $0,5 \mu\text{bar H}_2\text{O}$ ,  $500 \mu\text{bar H}_2$ ,  $50 \mu\text{bar CO}$  et  $50 \mu\text{bar CH}_4$ ) après 3000 heures à  $900^\circ\text{C}$ .

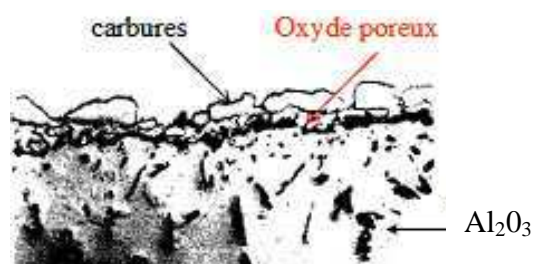


Figure 9 : Micrographie en coupe d'une éprouvette en Inconel 617 exposée 10 000 heures à  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'hélium impur composée de  $0,3 \mu\text{bar H}_2\text{O}$ ,  $500 \mu\text{bar H}_2$ ,  $40 \mu\text{bar CO}$  et  $50 \mu\text{bar de CH}_4$  [7].

Johnson et Lai [44] montrent que le processus de carburation est fortement réduit lorsque la teneur en vapeur d'eau passe de  $0,05 \mu\text{bar}$  à  $50 \mu\text{bar}$ . Sous  $50 \mu\text{bar}$  de vapeur d'eau, la valeur de  $n$  est estimée à  $0,37$ . Il apparaît donc que la teneur en vapeur d'eau présente une influence notable sur la carburation de l'alliage. L'effet de la vapeur d'eau est repris par Bates *et al* [42, 55] pour expliquer la diversité des résultats obtenus sur la carburation de l'Inconel 617. La figure 10 présente l'augmentation de la concentration massique en carbone dans l'Inconel 617 pour différents tests réalisés sous des atmosphères d'hélium impur à teneur en vapeur d'eau variable. Plus la teneur en vapeur d'eau diminue plus la teneur en carbone augmente. Notons qu'une très faible teneur en vapeur d'eau ( $< 0,03 \mu\text{bar}$ ) peut, permettre à l'Inconel 617 d'éviter une forte carburation par la formation d'une couche d'alumine en surface.

L'origine de l'influence de la vapeur d'eau sur la carburation n'est pas clarifiée mais deux scénarii peuvent au moins être envisagés. Les critères cinétiques avancés par Quadackers sur la consommation du méthane pourraient s'expliquer parfaitement si la vapeur d'eau et le méthane réagissaient à la même interface, autrement dit à la surface de la couche d'oxyde (la croissance externe de la couche d'oxyde implique que la consommation de la vapeur d'eau a lieu majoritairement à l'interface oxyde/gaz). Dans ce cas de figure, la carburation se ferait par l'extérieur ce qui permettrait d'expliquer l'observation de Brenner [7] (voir figure 9). Le second scénario serait d'envisager une carburation à l'interface métal/oxyde (en accord avec le modèle de Quadackers) avec un nombre de chemins menant le gaz vers l'interface métal/oxyde diminuant au fur à mesure que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmenterait. Dans ce cas, notons qu'une épaisseur de  $10 \mu\text{m}$  (sous  $50 \mu\text{bar}$  de vapeur d'eau) ne permettrait pas d'annihiler complètement la carburation de l'alliage [44].

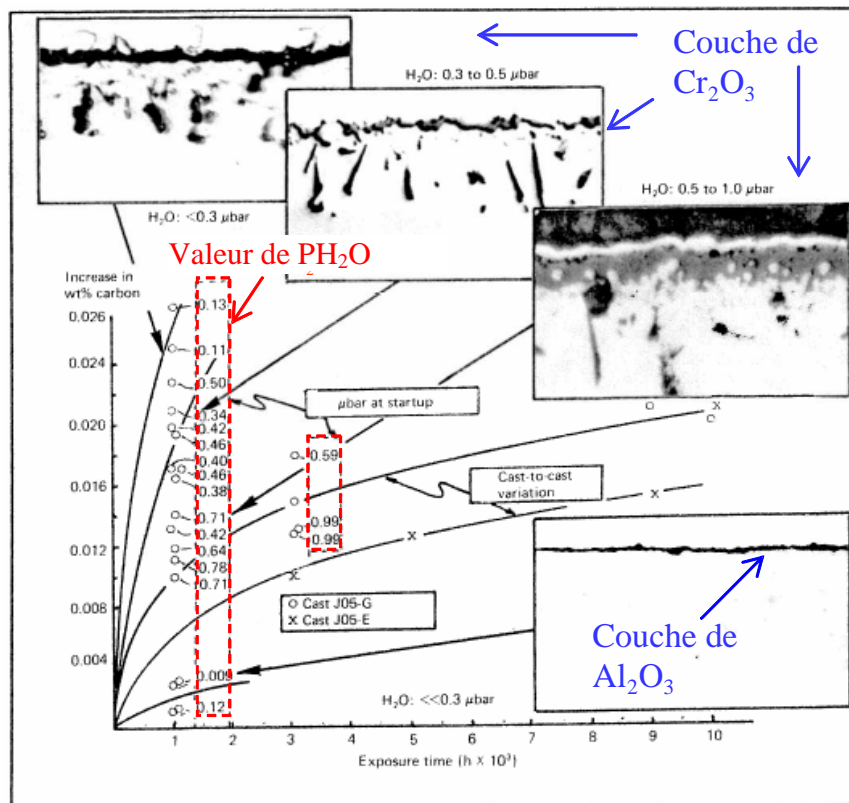


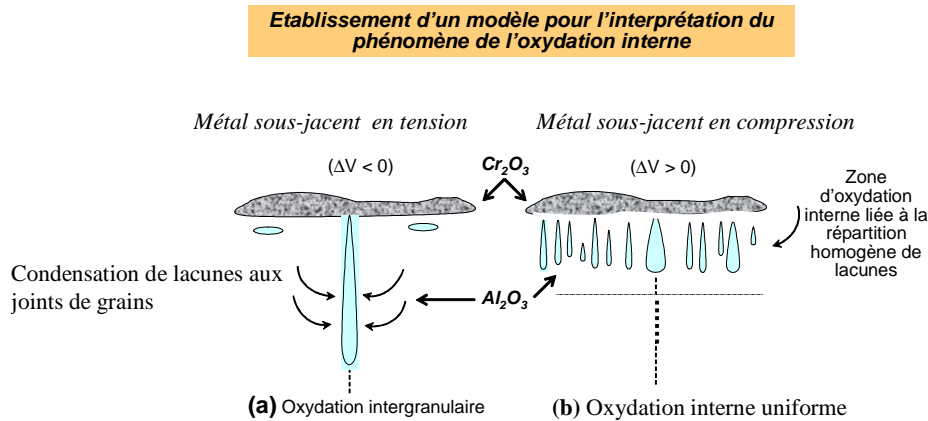
Figure 10 : Evolution de la prise de masse de carbone de l'Inconel 617 en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau contenue dans l'hélium impur à une température de 900°C [42].

### I.3 Influence du titane et de l'aluminium sur l'oxydation

Après exposition en milieu RHT, l'examen microscopique de l'Inconel 617 révèle que l'oxydation de l'aluminium se produit principalement en sous-couche (oxydation interne) et non à la surface de l'alliage. Cependant, il ne faut pas écarter cette dernière possibilité puisque deux études montrent qu'il est possible de former de l'alumine à la surface de l'Inconel 617 [33, 42] sous une atmosphère d'hélium impur sèche ( $\text{PH}_2\text{O} \sim 0,1 \mu\text{bar}$ ). Shida [56], en étudiant des alliages modèles à base de Fe-21Cr-32Ni à teneurs variables en aluminium et en titane sous hélium impur ( $\text{PH}_2\text{O} = 1 \mu\text{bar}$ ), définit une composition unique capable de former une couche d'alumine à la surface de l'alliage. La composition massique de cet alliage modèle est constituée de 2% d'aluminium et de 0,4% de titane. Il conclut que la couche d'alumine est directement liée à la présence de titane puisque le même alliage sans titane présentait seulement une oxydation interne d'aluminium marquée. Outre cette composition d'alliage, Shida estime que le développement de l'oxydation interne d'aluminium de manière uniforme ou au contraire de façon préférentielle aux joints de grains s'explique par une répartition différente des défauts et en particulier des lacunes créées lors de l'oxydation de l'alliage. Lorsque le métal sous-jacent est mis en tension ( $\Delta V < 0$ ), les lacunes ont tendance à se condenser aux joints de grains ce qui favorise le développement d'une oxydation intergranulaire. Au contraire, lorsque le métal sous-jacent est mis en compression ( $\Delta V > 0$ ), les lacunes se répartissent de façon homogène afin de compenser cet effet de compression. Cela facilite la formation d'une oxydation interne uniforme. Ces expériences ont permis d'évaluer une teneur critique d'aluminium de 1,3%.



En deçà de 1,3% d'aluminium dans l'alliage modèle à base de Fe-21Cr-32Ni, Shida observe une oxydation interne plutôt intergranulaire alors qu'au-delà de 1,3% l'oxydation interne est plutôt uniforme. Il remarque également que lorsque le volume du métal sous-jacent est en compression ( $\Delta V > 0$ ), la carburation de l'alliage est plus sévère. L'interface métal/oxyde est décrite comme ondulée et l'auteur suppose alors que la couche d'oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est sujette à de la fissuration donnant un accès au gaz carburant plus facilement vers l'interface métal/oxyde.



**Figure 11 : Modèle de développement de l'oxydation interne selon la répartition des lacunes dans le métal sous-jacent : (a) lorsque le métal sous-jacent est en tension ( $\Delta V < 0$ ) les lacunes se condensent aux joints de grains favorisant l'oxydation interne intergranulaire ; (b) lorsque le métal sous-jacent est en compression ( $\Delta V > 0$ ) les lacunes se répartissent de façon homogène favorisant l'oxydation interne uniforme [56].**

Shida observe à propos du titane (en dehors de la composition 2% Al et 0,4 % Ti) que sa présence accentue la profondeur affectée par l'oxydation interne intergranulaire tout comme Dixmier [57]. Une conclusion inverse est donnée par Schuster [58] après avoir mené une étude sur différentes compositions d'alliages et Cook [59] montre que le titane a tendance à diminuer la vitesse de prise de masse au cours du temps. Il ressort de cette revue de connaissance que la synergie aluminium – titane a des conséquences diverses selon la composition de l'alliage. Pour tenter de cibler un éventuel effet de la synergie aluminium – titane sur la formation d'une couche de chromine de l'Inconel 617 nous entreprendrons au chapitre III une étude spécifique via des alliages modèles à base de NiCrMoC, avec ajouts contrôlés d'aluminium et de titane.

## I.4 Réaction de destruction de la couche d'oxyde

L'utilisation d'une composition d'atmosphère prédéfinie (He-PNP) pour favoriser une couche d'oxyde à caractère protecteur n'est plus valable à plus haute température puisqu'un nouveau processus apparaît, mettant en jeu l'intégrité de l'échangeur thermique. Au-delà d'une certaine température, la couche d'oxyde se détruit. La mise en évidence de ce nouveau processus ainsi que ses interprétations sont détaillées ci-dessous.

### 1.4.1 Observation expérimentale

Après que la couche d'oxyde a été formée en surface de l'Inconel 617 vers 850°C, certains auteurs [7, 9, 29, 33, 40, 60] ont noté que, si l'on augmente la température, plusieurs phénomènes apparaissent. Par exemple, Huchtman [40] a montré l'existence d'une décarburation dans le métal sous-jacent accompagnée d'une destruction de la couche d'oxyde. Puis, Quadakkers [9] par un suivi de la pression partielle en monoxyde de carbone a mis en évidence l'apparition d'un dégagement brutal de monoxyde de carbone. La figure 12 présente l'évolution de la pression partielle en monoxyde de carbone en sortie de four au cours d'un essai de corrosion de l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium PNP dont la programmation thermique est définie par deux paliers isothermes de vingt heures à 850°C puis à 950°C. Au cours du premier palier en température (correspondant à la phase 1 sur la figure 12), Quadakkers observe une consommation transitoire de monoxyde de carbone. Au cours du second palier (phase 2), une forte production de monoxyde de carbone (+15  $\mu\text{bar}$ ) apparaît à partir d'une température critique, notée  $T_A$  (A comme Alf, premier à avoir observé ce phénomène). Avec ces conditions expérimentales, la température  $T_A$  est évaluée à 920°C. Une fois la température stabilisée à 950°C, l'intensité du dégagement de monoxyde de carbone décroît lentement.

La destruction de la couche d'oxyde n'est pas liée particulièrement à l'Inconel 617 puisque des études similaires sur d'autres alliages comme par exemple l'alliage 800 H, le Nimonic 75 [61] ou encore l'Haynes 230 [31] ont permis d'observer des effets identiques.

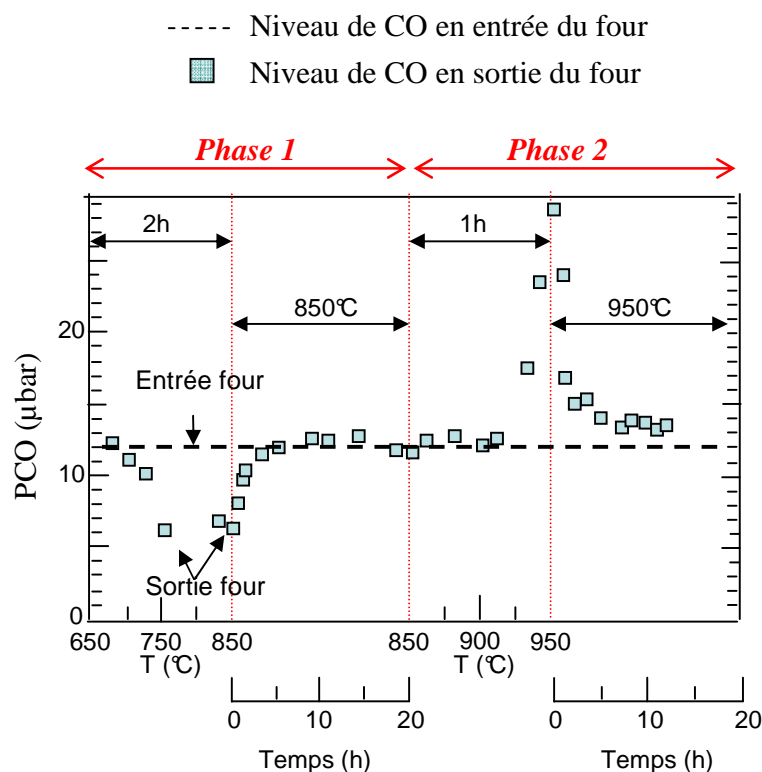
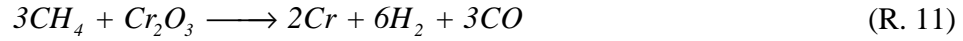


Figure 12 : Evolution de la pression partielle en monoxyde de carbone en sortie de four lors d'un essai de corrosion de l'Inconel 617 ( $S : 6 \text{ cm}^2$ ) sous l'atmosphère d'hélium impur PNP : 1,5  $\mu\text{bar}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 500  $\text{H}_2$ , 15  $\mu\text{bar}$  CO et 20  $\mu\text{bar}$   $\text{CH}_4$  (débit He 8 l/h) [9].

L'origine du dégagement de monoxyde de carbone n'est pas liée à la désorption du monoxyde de carbone sur la chromine qui s'opère à 105°C et 170°C [62]. Parmi les réactions directes métal/gaz envisageables sous un environnement d'hélium impur, seule la réduction de l'oxyde de chrome par le méthane (R. 11) et la décarburation par la vapeur d'eau (R. 12) sont capables de produire du monoxyde de carbone.



Or, expérimentalement la consommation de méthane dans cette expérience est inférieure au micro bar et la pression partielle en vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est de 1,5 µbar. Dans les deux cas, la production de monoxyde de carbone est inférieure à 2 µbar et ne permet donc pas d'expliquer la forte production de monoxyde de carbone.

Pour rendre compte de la décarburation du métal sous-jacent et de la destruction de la couche d'oxyde, il faut alors considérer une nouvelle réaction [7] qui débute à partir de la température critique ( $T_A$ ) :



La réaction (R. 13) indique qu'à partir de  $T_A$  le monoxyde de carbone devient plus stable que l'oxyde de chrome. La couche d'oxyde formée durant l'exposition à 850°C est réduite par le carbone provenant des carbures engendrant simultanément une production de monoxyde de carbone et de chrome métal dont le devenir n'a jamais été mentionné. La présence de monoxyde de carbone dans l'atmosphère d'hélium impur fait qu'il existera, quelle que soit sa pression partielle ( $PCO^{atm}$ ), une température critique  $T_A$ . Inversement, pour chaque température appliquée correspondra une pression partielle de monoxyde de carbone critique, notée  $PCO^*$  par Quadakkers [9]. La réaction de destruction de la couche d'oxyde sera alors caractérisée par le couple  $PCO^*$  et  $T_A$ . A l'issue des expériences menées avec l'Inconel 617, on observe que plus la pression partielle de monoxyde de carbone contenue dans l'atmosphère est élevée, plus la température  $T_A$  augmente (figure 13).

Pour un bon fonctionnement des RHT, il convient non seulement de maîtriser les teneurs en impuretés gazeuses mais aussi la température de fonctionnement du réacteur afin de ne pas dépasser la température critique  $T_A$ . Dans le cas contraire, la couche d'oxyde serait détruite et le risque d'une carburation ou d'une décarburation massive ne serait plus à écarter.

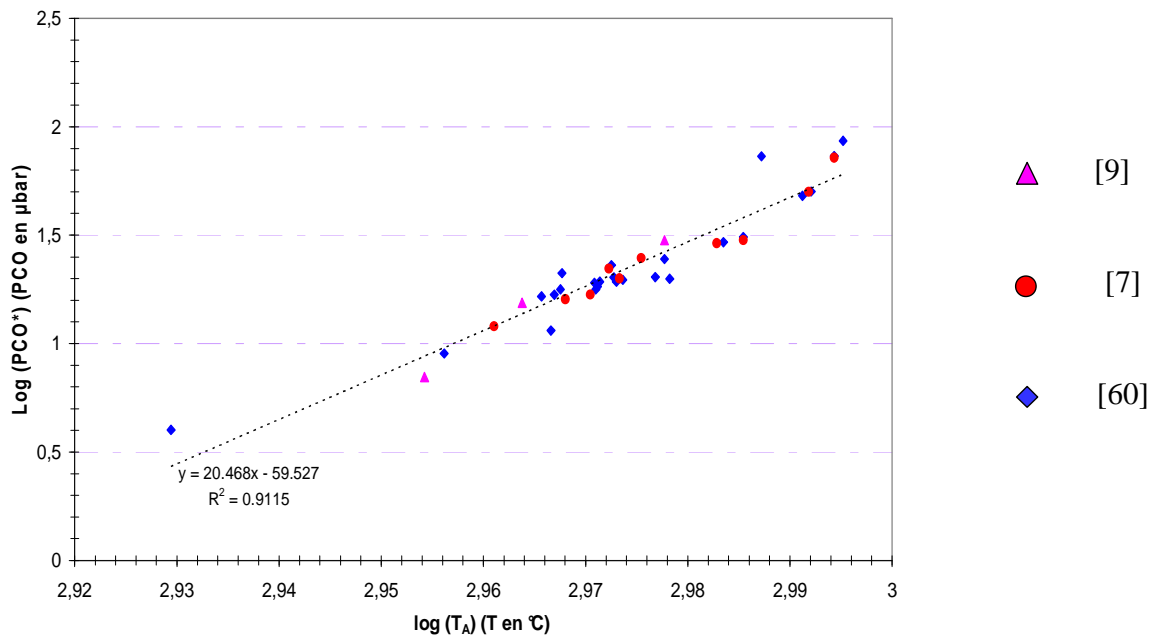


Figure 13 : Evolution de  $\text{PCO}^*$  en fonction de la température critique  $T_A$  déterminée pour l'Inconel 617 d'après [9], [7] et [60].

#### I.4.2 Les mécanismes réactionnels envisagés

La réaction de destruction de la couche mettant en jeu le carbone et la couche d'oxyde selon la réaction (R. 13) a suscité beaucoup d'intérêt chez certains auteurs [9, 29, 60, 63]. L'approche thermodynamique a permis de montrer que seul l'oxyde de chrome peut se réduire dans la gamme de température étudiée puisque les oxydes à base d'aluminium et de manganèse sont stables. Le dégagement brutal de monoxyde de carbone observé à partir de  $T_A$  est interprété par Brenner [29] et Maru [63] comme étant le résultat d'une réaction catalysée par la phase gazeuse. En effet, les auteurs estiment que si la réaction (R. 13) est réellement une réaction solide – solide alors le dégagement de monoxyde de carbone cesserait dès que le point de contact entre les deux solides disparaîtrait. Comme le dégagement de monoxyde de carbone est continu, Brenner suppose alors que la réaction de destruction de la couche doit se dérouler dans une zone où il existerait à proximité la phase gaz, l'oxyde et le carbone de l'alliage. Selon Brenner, cette zone ne peut se situer qu'à l'interface entre le métal (source de carbone) et la couche d'oxyde. Cette zone est définie par l'auteur comme le « point triple » et elle nécessite un accès au gaz vers l'interface métal/oxyde. Pour satisfaire cette condition, il faut une fois de plus envisager des imperfections physiques dans la couche d'oxyde (fissures, porosités, etc.) comme le montre la figure 14. L'implication de la phase gazeuse dans une zone confinée a conduit Brenner à nommer la réaction de destruction de la couche la réaction de « microclimat ».

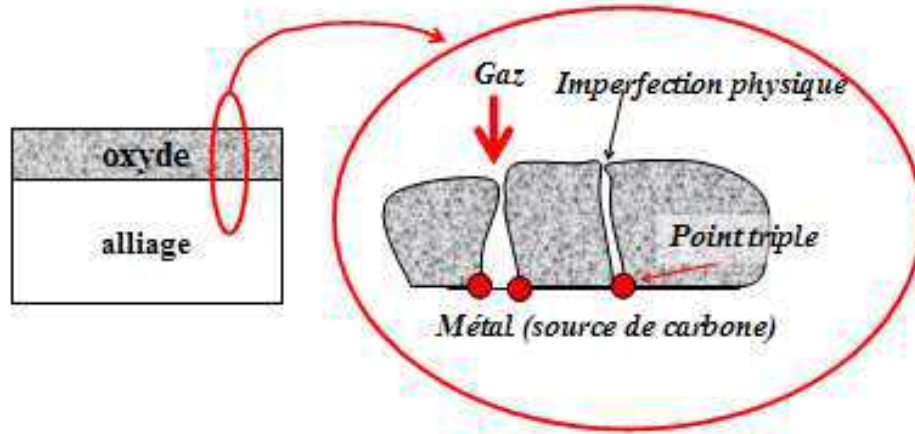
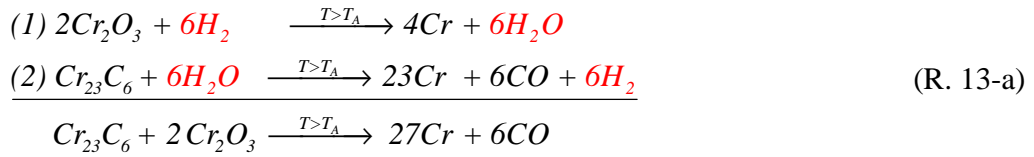


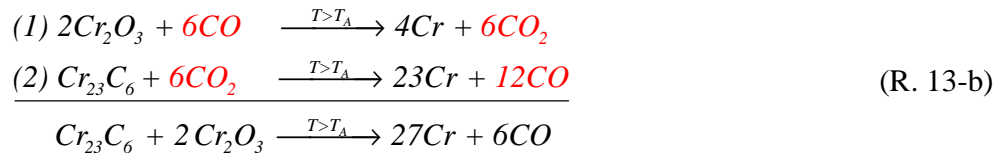
Figure 14 : Illustration du point triple [29]: lieu où est susceptible de se dérouler la réaction de « microclimat ».

Dans l'hélium impur, les espèces gazeuses qui interviennent dans la réaction de « microclimat » sont, d'après Brenner, la vapeur d'eau et l'hydrogène et il envisage le mécanisme suivant : l'oxyde de chrome est réduit par l'hydrogène formant de la vapeur d'eau et du chrome à l'état métal (1), ensuite la vapeur d'eau réagit avec le carbone des carbures pour former à la fois du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (2) et ainsi de suite.



Remarquons que cet ensemble de réactions n'est possible que si l'atmosphère gazeuse est représentée, dans le diagramme de stabilité du chrome « modifié », par un point à l'intérieur de la Zone I de stabilité du chrome à l'état métallique. Ce qui implique une teneur en vapeur d'eau suffisamment faible au fond des pores.

Maru *et al* [63] ont montré que la réaction de « microclimat » pouvait avoir lieu dans une autre atmosphère que celle de Brenner. En travaillant sous vide ( $10^{-3}$  torr) ils constatent également un fort dégagement de monoxyde de carbone. Ils proposent que l'origine de ce dégagement ne soit pas liée à l'hydrogène et à la vapeur d'eau mais au monoxyde de carbone suivant le mécanisme :



Pour que ce mécanisme puisse débuter, les auteurs envisagent que la réaction de destruction de la couche s'initie par une réaction solide – solide, ici,  $C - Cr_2O_3$  à l'interface métal/oxyde ce qui permet de produire du monoxyde de carbone. Ensuite ce monoxyde de carbone réduit la chromine en

produisant du dioxyde de carbone (1), qui à son tour réagit avec le carbone des carbures pour produire deux moles de monoxyde de carbone (2) et ainsi de suite.

Cependant, ni le mécanisme de Brenner, ni celui de Maru n'ont pu être démontrés puisque dans chacun des cas, les espèces gazeuses présentes au fond des pores jouent le rôle de catalyseur.

## I.5 Bilan

Le retour d'expériences des premiers RHT expérimentaux a révélé que le fluide caloporteur du circuit primaire, l'hélium, sera toujours contaminé par des impuretés gazeuses ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,...) qui seront responsables de la corrosion à haute température. Pour limiter la carburation ou la décarburation de l'échangeur de chaleur au cours de sa durée de vie (estimée à 20 ans), le processus d'oxydation sera privilégié dans le but de former *in situ* une couche d'oxyde à caractère protecteur à la surface de l'Inconel 617. Pour cela, une composition d'atmosphère d'hélium impur a été proposée (He – PNP) comme étant capable de favoriser une couche d'oxyde à la surface de l'échangeur de chaleur. En supposant que le comportement de l'Inconel 617 peut être décrit par celui du chrome (en prenant comme activité du chrome dans l'Inconel 617 égale à 0,69 [31]) on s'aperçoit que le diagramme de stabilité du chrome « modifié » ne décrit pas de façon satisfaisante le comportement de l'alliage sous hélium impur PNP. Par exemple, pour expliquer la carburation en sous-couche de l'Inconel 617 dans une atmosphère décarbure, Quadackers considère que le monoxyde de carbone réagit à l'interface métal/oxyde en traversant la couche d'oxyde via des imperfections physiques. En considérant d'une part, un appauvrissement en vapeur d'eau au fond des pores et d'autre part, une pression partielle en monoxyde de carbone égale à celle du milieu nominal, la carburation de l'Inconel 617 peut s'expliquer. Au contraire, Quadackers envisage un critère cinétique pour décrire la carburation par le méthane. Le processus de carburation par le méthane ne peut avoir lieu que si le ratio  $PCH_4/PH_2O$  est supérieur à 100.

Pour comprendre les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde à base de chrome, nous avons tenté de cerner l'influence de la synergie aluminium – titane. Le peu d'études réalisées sur l'influence de ces deux éléments mineurs en milieu RHT montrent qu'ils ont une action marquée sur l'oxydation mais la diversité des résultats expérimentaux ne permettent pas de dégager, de façon claire, leur rôle.

L'intégrité de la couche d'oxyde sous l'atmosphère d'hélium impur PNP n'est pourtant pas assurée si la température augmente. En plus de l'oxydation et de la carburation, un nouveau phénomène apparaît. A partir d'une température critique, notée  $T_A$ , le carbone de l'alliage réagit avec l'oxyde de chrome pour former un dégagement brutal de monoxyde de carbone selon la réaction (R. 13). Cette réaction a de lourdes conséquences puisque la couche d'oxyde est détruite et s'accompagne d'une forte décarburation de l'alliage ce qui entraînera une perte des propriétés mécaniques.



Deux interprétations de la réaction (R. 13) ont été proposées dans lesquels les auteurs concluent que la phase gazeuse doit intervenir dans le mécanisme réactionnel en tant que catalyseur. Ils s'accordent

aussi sur le fait que la réaction doit se dérouler dans une zone où il existe une source de carbone importante et donc à l'interface métal/oxyde. Une telle hypothèse suggère, une fois de plus, une couche d'oxyde poreuse afin de faciliter l'accès du gaz vers l'interface métal/oxyde. La divergence d'opinion réside dans la nature des impuretés gazeuses capables de catalyser la réaction (R. 13). Brenner [29] propose d'écrire un mécanisme réactionnel avec les impuretés  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  alors que Maru [63] qui a étudié cette réaction sous vide, propose les impuretés  $\text{CO}_2/\text{CO}$ .

## **CHAPITRE II**

### **Matériaux et techniques expérimentales**



Ce chapitre s'articule en trois volets à savoir la présentation des matériaux utilisés, la description du dispositif expérimental permettant de réaliser tous les essais de corrosion en environnement de type RHT et, enfin, la présentation des techniques de caractérisation employées dans le cadre de cette étude.

Le premier volet s'ouvrira sur la présentation de l'alliage industriel de référence à l'étude, l'Inconel 617, pour ensuite aborder les différents alliages modèles utilisés au cours de ce travail. Nous concluons cette partie en présentant le mode de préparation et la géométrie des éprouvettes.

Le deuxième volet sera axé sur la description du dispositif expérimental original développé dans le cadre de cette étude afin de pouvoir réaliser des essais de corrosion en milieu RHT. Un tel dispositif doit répondre à un cahier des charges particulièrement contraignant dans la mesure où il s'agit de générer des atmosphères d'hélium présentant une « pollution » contrôlée en H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO. Ce point sera suivi par une description des techniques d'analyses *in situ* employées dans le but de suivre l'évolution du comportement de l'alliage et de la composition du mélange gazeux en cours d'essai.

Le dernier volet sera consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour caractériser la couche d'oxyde et la sous-couche des alliages après essais de corrosion. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à un système de Spectrométrie par Dispersion d'Energie (Energy Dispersive Spectrometry - EDS) permettront simultanément d'obtenir une description morphologique de la surface oxydée et de la sous-couche (coupe transverse) ainsi qu'une caractérisation de la chimie locale par pointés EDS. La répartition en profondeur des éléments sera établie par la Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL). Pour déterminer la caractérisation des alliages testés, on utilisera la Photo-ElectroChimie (PEC) qui renseigne notamment sur la nature des défauts des oxydes et, par voie de conséquence, sur les mécanismes de croissance. En plus de ces informations chimiques, nous utiliserons dans le cadre d'essais critiques, s'appuyant notamment sur l'utilisation de radiotraceurs, la Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) comme une technique capable de révéler la présence de radiotraceur.

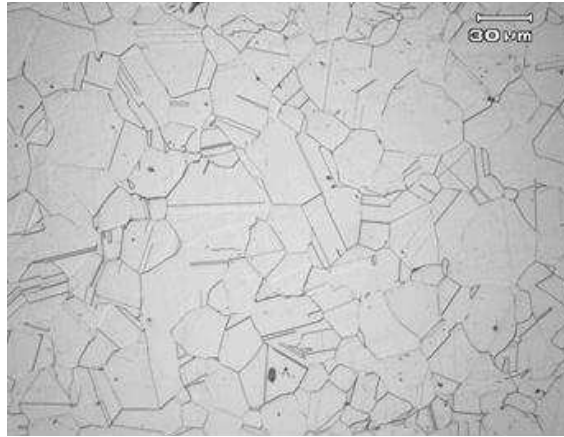
## II.1 Les alliages étudiés

### II.1.1 Composition et microstructure de l'Inconel 617

L'Inconel 617 dont la composition est rappelée au tableau 4 a été fourni par *Special Metals* sous forme d'une tôle de 2 mm d'épaisseur après avoir subi un traitement thermique de 15 minutes à 1177°C suivi d'une trempe à l'eau. La microstructure à l'état de réception est illustrée à la figure 15.

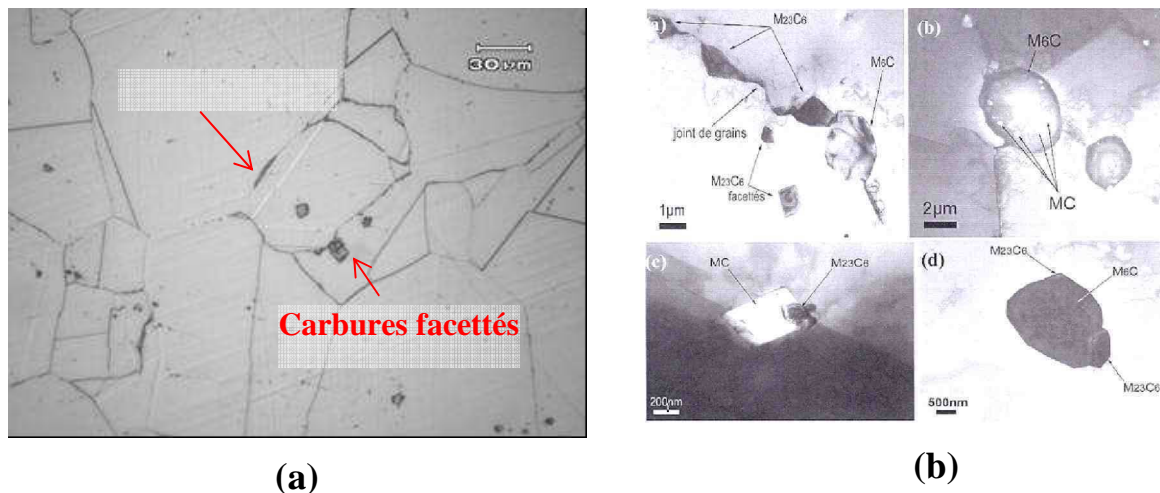
Inconel 617	Ni	Cr	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Fe	Si
	Reste	21,56	9,21	12	0,06	1,01	0,4	0,10	0,95	0,15

Tableau 4 : Composition pondérale de l'Inconel 617 qui sera étudié dans ce travail de thèse.



**Figure 15 : Microstructure d'une éprouvette en Inconel 617 à l'état de réception observée par microscopie optique (attaque chloroacétique, 3 V, 25 s).**

Les grains sont relativement équiaxes et présentent une taille variant entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ . Nous notons également la présence de nombreuses macles probablement d'origine thermique et/ou mécanique. L'observation de la microstructure à plus fort grandissement, présentée figure 16a, montre la précipitation de carbures en position intra et intergranulaire. Nous nous sommes appuyés sur les résultats de la littérature pour identifier la stœchiométrie de ces carbures. Takahashi *et al.* [64] identifient les gros précipités facettés (majoritairement en position intragranulaire) comme étant soit des carbo-nitrides de titane, soit des carbures de type  $\text{M}_6\text{C}$  avec M le composé suivant  $\text{Mo}_3\text{Cr}_2(\text{Ni}, \text{Co})$ . Wu [65] trouve également d'autres carbures de type MC de composition  $(\text{Si}, \text{Mo})\text{C}$ . Les précipités fins observés aux joints de grains sont identifiés comme étant des carbures de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dont la formule chimique est essentiellement  $\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ . On trouve aussi les carbures de type  $\text{M}_6\text{C}$  mentionnés précédemment [66-68]. Des analyses récentes par Microscopie Electronique en Transmission (MET) [69] ont permis de confirmer la présence de ces différents types de carbures (figure 16b) dans l'alliage étudié.



**Figure 16 : Micrographie d'un échantillon d'Inconel 617 à l'état de réception : (a) microscopie optique et (b) caractérisation par MET des carbures typiques de la microstructure de l'alliage 617 à l'état de réception [69].**

La présence de ces différents types de carbures est également en accord avec le diagramme Temps – Température – Précipitation de l'Inconel 617 présenté à la figure 17. Ces constatations expérimentales suggèrent que le traitement thermique à  $1175^\circ\text{C}$  de 15 minutes ne permet pas de mettre en solution la totalité des carbures dans l'alliage, soit parce qu'ils n'ont pas été dissous lors du traitement thermique, soit parce qu'ils précipitent lors du refroidissement.

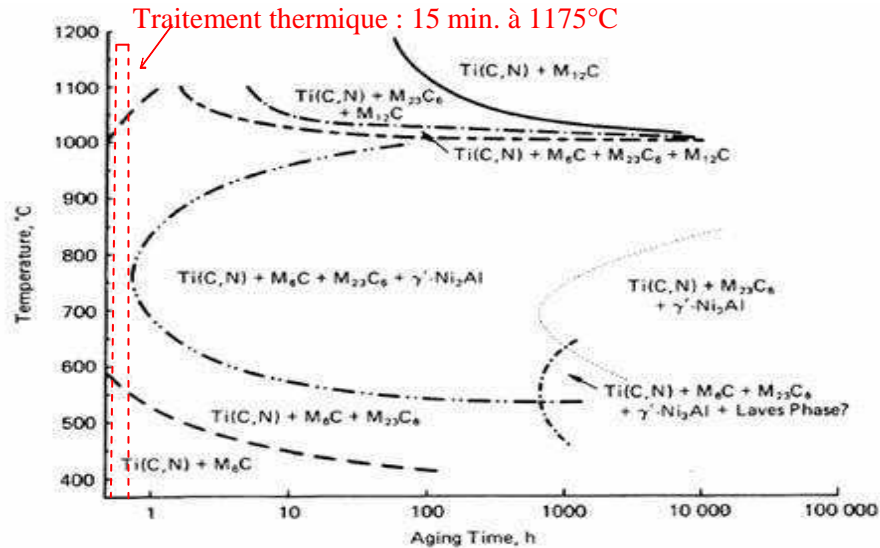


Figure 17 : Diagramme Temps – Température – Précipitation de l'Inconel 617 [67].

### II.1.2 Compositions et microstructures des alliages modèles

Au chapitre I, nous avons montré que les éléments d'addition tels que l'aluminium et le titane des alliages à base de Ni-Cr participent aux processus de corrosion. Afin de clarifier le rôle de ces deux éléments mineurs sur les mécanismes d'oxydation de l'Inconel 617, nous optons pour l'élaboration de coulées modèles dont la composition pondérale évolue autour de celle de l'Inconel 617 à savoir Ni-22Cr-9Mo-0,06C notée par la suite NiCrMoC. Cette étude phénoménologique s'inscrit également dans une perspective d'optimisation de la composition de l'Inconel 617 vis-à-vis de la corrosion. Dans cette optique, nous nous sommes appuyés sur la norme *ASTM* (tableau 1) afin de définir les teneurs en aluminium et en titane des coulées modèles. Les trois coulées à teneur en aluminium variable sont alors la coulée sans aluminium (NiCrMoC), une coulée présentant une teneur moyenne en aluminium (1 % mass.) : NiCrMoC1Al et une coulée à forte teneur en aluminium (2 % mass.) : NiCrMoC2Al. Pour étudier la synergie entre l'aluminium et le titane, nous nous appuierons sur une coulée associant 0,4 % mass. de titane à la teneur élevée en aluminium (2 %) : NiCrMoC2Al0,4Ti.

L'étude de l'influence de l'aluminium et de la synergie aluminium – titane sur le comportement des alliages modèles à base de NiCrMoC en milieu RHT est complétée par l'analyse du comportement d'un autre alliage modèle permettant d'enrichir ponctuellement nos résultats expérimentaux. Cet alliage a pour composition NiCrMo, c'est-à-dire ne contenant pas de carbone. Cet alliage permettra de déduire l'influence du carbone dans la réaction de destruction de la couche, partie discutée dans le chapitre IV. Le tableau 5 regroupe les différentes compositions chimiques des alliages modèles étudiés.

Alliages modèles	Ni	Cr	Mo	C	Al	Ti	Co	Mn	Si
NiCrMoC	base	22	9	0,06	0	0	0	0	0
NiCrMoC1Al	base	22	9	0,06	1	0	0	0	0
NiCrMoC2Al	base	22	9	0,06	2	0	0	0	0
NiCrMoC2Al0,4Ti	base	22	9	0,06	2	0,4	0	0	0
NiCrMo	base	22	9	0	0	0	0	0	0

Tableau 5 : Compositions pondérales des alliages modèles. La valeur zéro indique que la teneur est en dessous de la limite de détection par spectrométrie à émission d'étincelle.

Les alliages modèles ont été préparés au centre *Sciences des Matériaux et des Structures* de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne. Le procédé d'élaboration comprend trois étapes qui sont détaillées ci-dessous :

- Etape 1 : Fusion des coulées modèles à base NiCrMoC entre un alliage Ni-30Cr et du nickel pur sous atmosphère d'argon hydrogéné (atmosphère réductrice) pour obtenir par dilution l'alliage de composition appauvrie en chrome sachant qu'ensuite les ajouts de molybdène, de carbone, d'aluminium et de titane purs sont effectués dans des proportions adéquates pour obtenir les compositions détaillées dans le tableau 5. Les alliages modèles se présentent sous forme de lingot d'environ 1 kg. Un exemple de microstructure de l'alliage NiCrMoC avant l'étape de transformation à chaud (étape 2) est présenté figure 18.



**Figure 18 : Microstructure du lingot NiCrMoC après solidification.**

- Etape 2 : Forgeage du lingot par pilonnage et par martelage rotatif aux alentours de 1250°C en un barreau de diamètre de 18,5 mm. Cette opération à 1250°C conduit à une décarburation en surface du barreau sur une profondeur de l'ordre de 1 mm. Les barreaux sont donc usinés pour enlever la partie décarburée et sont ramenés à un diamètre de 15 mm excepté pour l'alliage NiCrMoC dont le diamètre final est de 12,5 mm compte tenu de la présence d'une profondeur décarburée plus importante.

- Etape 3 : Succession de deux traitements thermiques réalisés sous argon dans des ampoules en quartz afin d'éviter la décarburation des alliages. Le premier vise à homogénéiser la microstructure de l'alliage et s'effectue aux alentours de 1300°C sur une durée d'une heure. Les conditions d'homogénéisation conduisent à un grossissement des grains. Ce recuit est suivi par un second traitement thermique de 15 minutes à 1175°C dans le but d'obtenir une microstructure la plus proche possible de celle de l'Inconel 617. Les microstructures des alliages modèles sont illustrées à la figure 19. Les coulées modèles contenant de l'aluminium conduisent après forgeage à une microstructure hétérogène dans la répartition des carbures due à la solidification dendritique et à un taux de déformation relativement faible entre le lingot et la barre finale. Plusieurs tests de traitement thermique d'homogénéisation ont été réalisés pour tenter d'éviter la répartition hétérogène de carbures mais à ce jour aucune condition ne s'est avérée satisfaisante.

Les mesures de taille de grains des alliages modèles estimées à partir de micrographies (figure 19) sont regroupées dans le tableau 6. La nuance NiCrMo présente la taille de grains la plus faible puisque c'est la seule qui n'a pas subi de traitement thermique d'homogénéisation à 1300°C.



Alliages	Taille de grain
NiCrMo	30 à 50 $\mu\text{m}$
NiCrMoC	200 à 400 $\mu\text{m}$
NiCrMoC1Al	100 à 200 $\mu\text{m}$
NiCrMoC2Al	100 à 200 $\mu\text{m}$
NiCrMoC2Al0,4Ti	100 à 200 $\mu\text{m}$

Tableau 6 : Tailles de grains des alliages modèles.

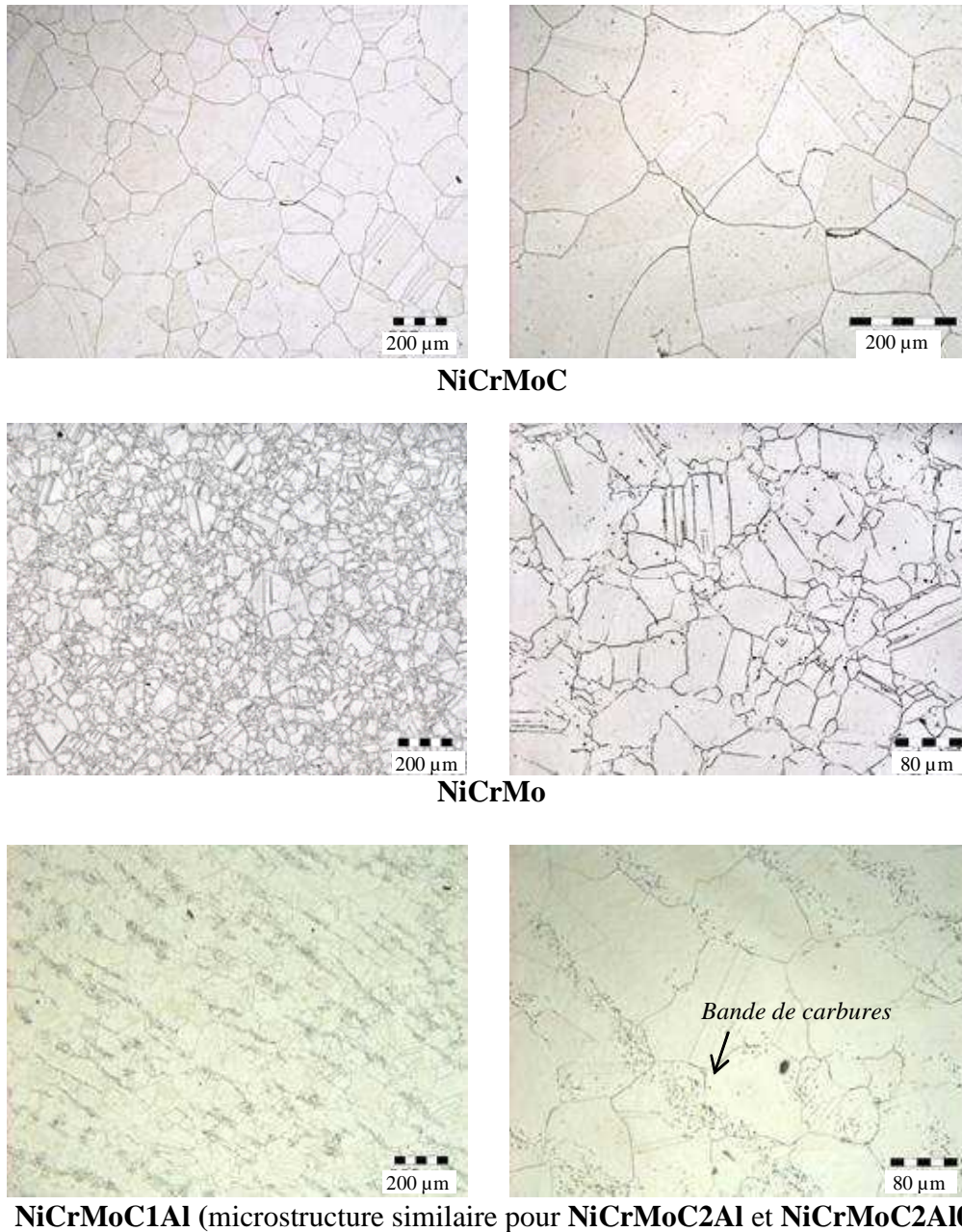


Figure 19 : Microstructures des alliages modèles observées par microscopie optique.

### II.1.3 Les éprouvettes

Les échantillons en Inconel 617 sont des plaquettes de dimensions 15 x 15 x 1,5 mm<sup>3</sup>, percés d'un trou de diamètre 1,5 mm permettant de les suspendre par des crochets en platine dans la thermobalance lors des tests d'oxydation. Avant exposition, ils sont polis mécaniquement avec des papiers abrasifs du grade 500 au grade 2400, puis polis « miroirs » à l'aide de pâte diamantée 6 µm et 3 µm pour ensuite être nettoyés à l'eau.

Les échantillons issus des coulées modèles sont des pastilles de diamètre 12,5 mm pour NiCrMoC et de 15 mm pour les autres alliages modèles. Un trou de diamètre 1,5 mm est également présent sur tous les alliages. L'épaisseur des pastilles est de 1,5 mm.

Le tableau 7 résume les dimensions des différents alliages à étudier.



Alliages	Forme de l'éprouvette	Dimension (mm)
NiCrMo	 (trou de suspension : Ø 1,5 mm)	Ø 15 / e = 1,5
NiCrMoC		Ø 12.5 / e = 1,5
NiCrMoC-1Al		Ø 15 / e = 1,5
NiCrMoC-2Al		Ø 15 / e = 1,5
NiCrMoC-2Al-0,4Ti		Ø 15 / e = 1,5
Inconel 617		15 x 15 / e = 1,5

Tableau 7 : Dimensions des éprouvettes usinées dans les alliages modèles et l'Inconel 617.

## II.2 Dispositif expérimental

Pour étudier le comportement des alliages sous hélium impur il faut répondre à un premier objectif qui consiste à concevoir et à réaliser un dispositif expérimental permettant de reproduire le plus fidèlement possible les conditions environnementales des RHT.

La mise en œuvre de tests d'oxydation nécessite de répondre à un cahier des charges prenant en compte les différents points mentionnés ci-dessous :

- La régulation et la maîtrise de la température. L'objectif est notamment de pouvoir évaluer le comportement des alliages dans la gamme de température de fonctionnement des RHT mais aussi de conduire des excursions à des températures plus élevées afin d'exacerber les effets rencontrés à plus basses températures.

- La génération et la maîtrise d'une atmosphère d'hélium de type RHT contenant des impuretés gazeuses en très faibles quantités. En outre, l'ensemble du dispositif doit être inerte vis-à-vis des impuretés de l'hélium de façon à ne pas modifier la composition de l'atmosphère (tout particulièrement dans la zone chauffée aux environs de 1000°C). De plus, pour étudier l'influence des impuretés sur le comportement des alliages, il faudra être capable de faire varier

la pression d'une impureté dans une gamme allant du micro bar à la centaine de micro bar. La seconde spécificité de ce milieu est d'être totalement dépourvu en oxygène. Cette contrainte nécessite d'enlever toute trace d'oxygène dans notre mélange gazeux et d'assurer une étanchéité parfaite de l'ensemble du dispositif expérimental.

- L'emploi de techniques d'analyses *in situ* afin de pouvoir suivre et identifier l'ensemble des paramètres clés pilotant les processus d'oxydation des matériaux testés au cours d'un essai. En premier lieu, le suivi de l'évolution de la teneur en impuretés ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) et en vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) s'avère essentiel pour effectuer des bilans de matière au niveau de l'échantillon. Ces bilans de matière issus des analyses gaz deviennent pertinents à condition de les confronter à la prise de masse de l'échantillon en temps réel. Ces appareillages devront être capable de mesurer de faibles variations : de l'ordre du  $1/10^{\text{ème}}$   $\mu\text{bar}$  pour les gaz et de l'ordre du microgramme pour la masse.

La figure 20 représente la fiche synoptique de notre dispositif expérimental. Ce dispositif est présenté en distinguant d'une part, la production de l'atmosphère d'hélium impur et d'autre part, l'analyse *in situ* des paramètres clés lors d'un essai d'oxydation par chromatographie en phase gazeuse, par hygrométrie et par thermogravimétrie. Ces aspects vont être décrits en détail, en précisant le fonctionnement et le rôle de chaque appareillage qui est identifié par une lettre sur la figure 20.

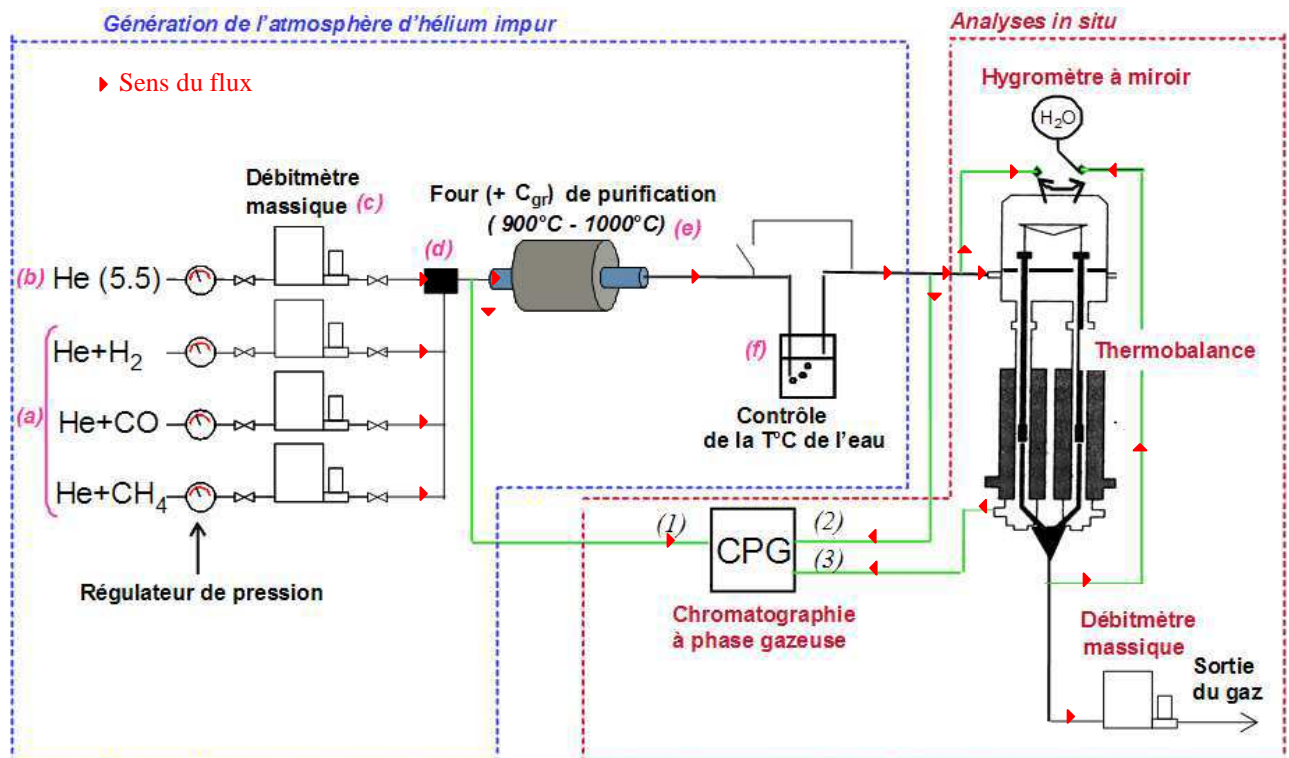


Figure 20 : Synoptique du dispositif expérimental permettant de simuler une atmosphère d'hélium impur.

### ***II.2.1 Système de génération de l'atmosphère d'hélium impur couplé à une installation inerte et étanche***

La génération d'une atmosphère d'hélium impur peut être réalisée à partir d'une bouteille commerciale contenant un mélange d'impuretés gazeuses dans de l'hélium aux concentrations souhaitées. Ce procédé simple d'utilisation ne permet pas de remplir la condition énoncée dans le cahier des charges qui impose une flexibilité sur le choix de la composition de l'atmosphère d'hélium impur. Pour satisfaire à cette exigence, le mélange gazeux se fait directement à partir de bouteilles mères d'hélium contenant une seule impureté gazeuse (figure 20 (a)) sauf pour la vapeur d'eau. Pour ajuster la pression partielle de l'impureté dans l'atmosphère, nous réalisons une dilution avec de l'hélium pur à 99,9995%, noté He 5.5 (figure 20 (b)). Pour contrôler les débits injectés de chaque impureté et celui de l'hélium 5.5, des débitmètres massiques, pilotés informatiquement, sont positionnés à la sortie de chacune des bouteilles (figure 20 (c)). La plage de débit possible pour l'hélium contenant les impuretés est comprise entre 0,01 et 0,1 ml.s<sup>-1</sup> et entre 1 à 100 ml.s<sup>-1</sup> pour l'hélium 5.5. En pratique, le débit de l'hélium 5.5 est fixé à 12 ml.s<sup>-1</sup> permettant ainsi de respecter le débit minimal de fonctionnement de l'hygromètre à miroir. Le mélange gazeux s'homogénéise dans le mélangeur (figure 20 (d)). Bien que les bouteilles de gaz utilisées soient de haute pureté, une pollution résiduelle en oxygène et en vapeur d'eau demeure. La purification du mélange gazeux en oxygène et en vapeur d'eau est effectuée dans un four rempli de carbone graphite porté à la température de 900°C – 1000°C (figure 20 (e)). L'oxydation du carbone élimine l'oxygène et la vapeur d'eau. Cette purification s'inspire directement des réactions entre les structures de carbone graphite du cœur du réacteur et les impuretés oxydantes (cf. chapitre I) et génère un enrichissement du milieu en monoxyde de carbone.

La dernière impureté gazeuse à ajuster est la vapeur d'eau. En effet, cette dernière ne peut être maîtrisée qu'après le four de purification. La teneur en H<sub>2</sub>O est générée et contrôlée par bullage dans un bain d'eau (figure 20 (f)). La pression partielle en vapeur d'eau est donnée par le point de rosée qui est fixé par la température du bain. Pour obtenir une atmosphère sèche, il suffit de court-circuiter le bain d'eau.

L'acheminement du gaz entre la sortie des bouteilles mères et la thermobalance est assuré par une tuyauterie en acier inoxydable (acier austénitique AISI 316 L) électropolie pour éviter de piéger de l'humidité au niveau de micro rugosité. Une légère surpression (~1,5 bar) est maintenue dans toute l'installation afin d'éviter toute pollution de l'atmosphère en cas de fuite.

La génération de l'atmosphère d'hélium impur était le premier point à remplir pour réaliser des essais de corrosion. Il reste maintenant à présenter les appareillages capables de suivre et de mesurer les paramètres clefs permettant de quantifier les réactions d'oxydation.

### ***II.2.2 Les techniques d'analyses in situ***

#### ***II.2.2.1 Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)***

Compte tenu des atmosphères de travail étudiées, l'utilisation d'un chromatographe à phase gazeuse capable de détecter de très faibles concentrations s'avère nécessaire. Le



chromatographe sert non seulement à enregistrer l'évolution des impuretés gazeuses au cours d'un essai mais permet aussi de s'assurer que le dispositif expérimental ne fuit pas.

Le chromatographe à phase gazeuse, de type THERMO GC TRACE, dont seulement trois exemplaires existent en France, répond à cette spécificité puisque la gamme de mesure est comprise entre 0,1 et 150  $\mu$ bar pour  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  et  $CO_2$ . Ce type d'appareillage comprend essentiellement trois modules à savoir l'injecteur, la colonne et le détecteur :

- Le système d'injection utilisé est constitué de vannes permettant par un simple mouvement de rotation, de faire passer un échantillon de gaz dans le circuit gazeux du chromatographe qui est balayé en permanence par un gaz vecteur, appelé aussi phase mobile. La phase mobile, constituée d'hélium 6.0 (99,9999%), entraîne l'échantillon de gaz à analyser vers la colonne de chromatographie ;

- La colonne est constituée d'un tube de métal de faible section ( $\varnothing = 0,3$  mm) d'une longueur de 1,5 m enroulé sur lui-même qui renferme une substance solide active appelée phase stationnaire. Les impuretés gazeuses du mélange se déplacent dans la colonne et, selon l'affinité qu'elles ont avec la phase stationnaire, « sortent » de la colonne dans un ordre dépendant du temps de rétention caractéristique de chaque espèce.

- Le détecteur PDHID (Pulsed Discharge Helium Ionization Detector) est un appareil de mesure physico-chimique qui donne un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec la phase mobile. Le détecteur utilisé est un détecteur à photo-ionisation. Ce dispositif s'appuie sur l'utilisation d'atomes d'hélium à l'état métastable comme source d'ionisation. Les atomes métastables ( $He_2$ ) sont produits par une décharge électrique pulsée à travers un flux d'hélium pur (6.0). L'énergie des photons produits lors de la désexcitation  $He_2 \rightarrow 2He$  est suffisante pour ioniser les impuretés gazeuses qui sont présentes dans la phase mobile. Les électrons créés pendant le processus d'ionisation sont accélérés par une électrode et détectés ensuite comme un signal électrique au niveau de l'électrode collectrice. Le temps d'acquisition total pour une analyse de l'échantillon gazeux est de **sept minutes**.

Le chromatographe à phase gazeuse est composé de trois voies d'analyse ne fonctionnant pas simultanément. La première voie (figure 20 (1)) permet de vérifier l'absence d'oxygène en sortie du four de purification. Ce test est réalisé avant chaque essai d'oxydation. Ensuite, au cours d'un essai d'oxydation, les enregistrements des impuretés gazeuses se font en entrée (7 minutes) et en sortie (7 minutes) de la thermobalance (respectivement par les voies (2) et (3) sur la figure 20). Il faut donc quatorze minutes pour déterminer un bilan de matière au niveau de l'échantillon. Dans cette étude, les atmosphères d'hélium impur contiennent principalement trois impuretés à savoir :  $H_2O$ ,  $H_2$  et CO. Donc, seules les variations en CO et  $H_2$  seront relevées par CPG et permettront d'établir des bilans de matière et de renseigner sur la nature des réactions et leur cinétique. Quant à la mesure de la pression partielle de vapeur d'eau, elle est déterminée par un hygromètre à miroir.

#### II.2.2.2 Hygromètre à miroir

La mesure de la pression de vapeur d'eau peut se faire par un hygromètre capacitif ou bien par un hygromètre à miroir. Le choix entre les deux technologies s'effectue suivant le domaine d'application. Pour mesurer de très faibles pressions en vapeur d'eau, il est plus adapté d'utiliser un hygromètre à miroir par rapport à un hygromètre capacitif car l'incertitude de mesure est plus faible ( $\pm 0,1$   $\mu$ bar par rapport à quelques micro bars pour un hygromètre capacitif) et la stabilité dans le temps ainsi que la précision de la mesure sont bien meilleures.

Ce type d'hygromètre détermine la pression en vapeur d'eau contenue dans un gaz par la mesure du point de rosée correspondant à la température limite à laquelle la quantité maximale possible de vapeur d'eau est contenue dans le gaz avant condensation. On parle dans ce cas de vapeur saturante. Pour atteindre la température de rosée, il suffit d'amener le gaz à analyser, ici l'hélium impur, au contact d'un miroir refroidi par un régulateur. La mesure de la température s'effectue par le biais d'un capteur thermoélectrique intégré dans le miroir. Lorsque la température du miroir atteint le point de rosée, l'eau se condense et le faisceau lumineux qui éclaire le miroir n'est plus réfléchi. La mesure de la température à l'instant d'interruption de détection du faisceau permet de connaître la température de rosée, et par suite, la pression partielle en vapeur d'eau contenue dans l'hélium impur. Le schéma de principe de l'hygromètre à miroir est rappelé par la figure 21.

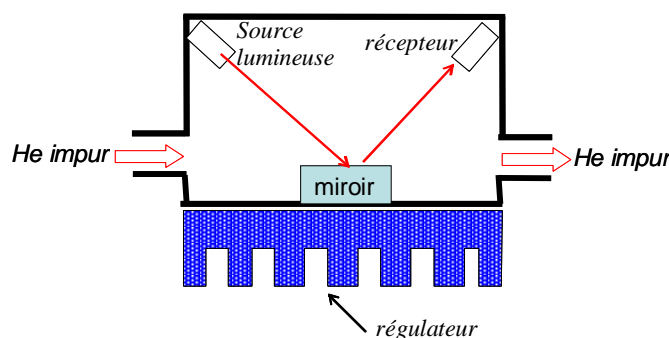


Figure 21 : Schéma de principe de l'hygromètre à miroir.

Contrairement au chromatographe à phase gazeuse, l'hygromètre à miroir ne possède qu'une seule voie d'analyse. Notre dispositif expérimental permet de mesurer la teneur en vapeur d'eau soit en entrée, soit en sortie de la thermobalance. Au cours d'un essai de corrosion dans la thermobalance, la mesure en sortie de la thermobalance est privilégiée par rapport à l'entrée puisqu'elle permettra de suivre les variations en vapeur d'eau. Les analyses en entrée de la thermobalance sont utiles pour confirmer la teneur en vapeur d'eau souhaitée avant chaque essai.

### II.2.2.3 Thermobalance

Pour caractériser les phénomènes de corrosion à haute température et tout particulièrement la cinétique hétérogène, la thermogravimétrie est apparue comme une des techniques les plus adaptées [70]. La thermogravimétrie est une technique quantitative permettant de mesurer de très faibles variations de masses ( $\pm 1 \mu\text{g}$ ). La thermobalance utilisée lors de cette étude est de type SETARAM TAG 24 (figure 22).

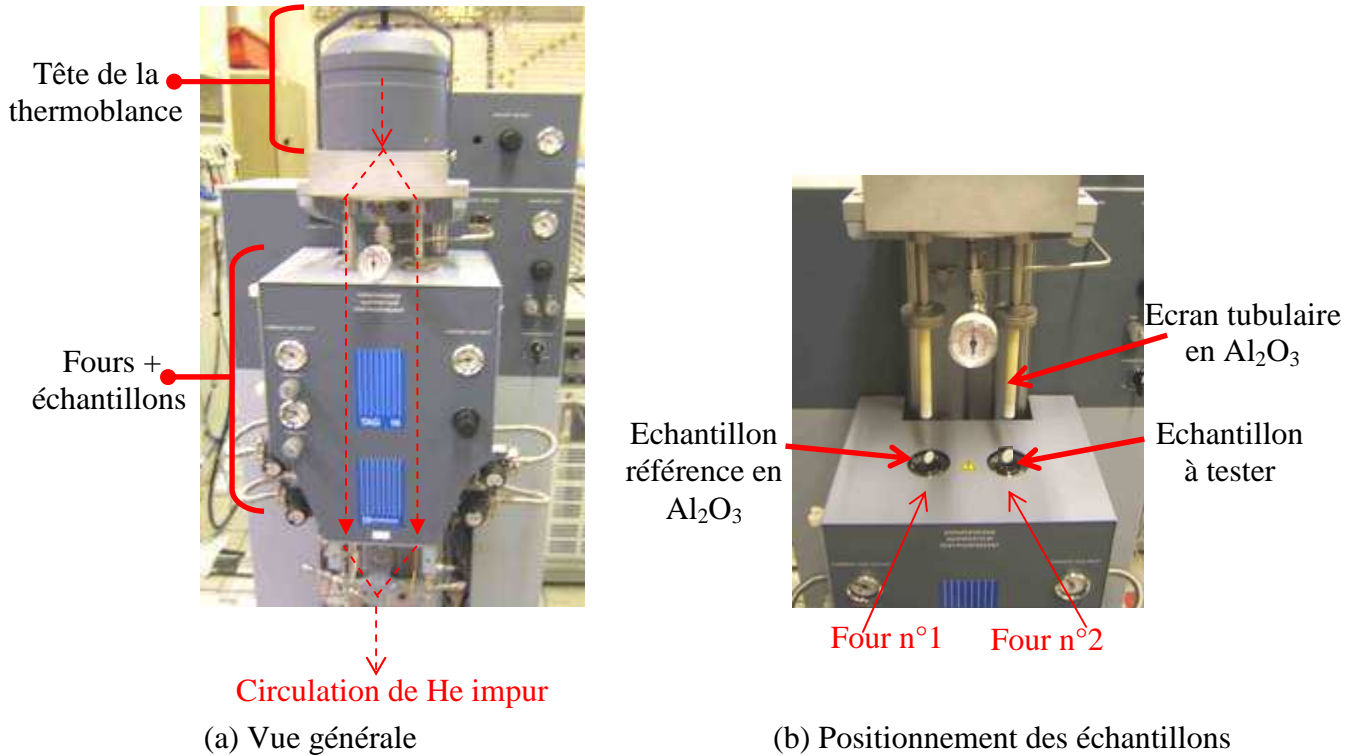


Figure 22 : Thermobalance SETARAM TAG 24.

Elle comprend deux fours identiques et symétriques capables d'être réglés au degré près, l'un contenant l'échantillon à oxyder et l'autre contenant un échantillon inerte en alumine  $\alpha$ , de géométrie identique. Les deux échantillons sont fixés par des suspensions en platine. Le débit de l'hélium impur dans chacun des deux fours est de  $6 \text{ ml.s}^{-1}$  ( $12 \text{ ml.s}^{-1}/2$ ). La tête de la thermobalance présentée sur la figure 23 contient le système d'acquisition de la prise de masse qui est le suivant. La balance est composée d'un fléau porté par un ruban de torsion. L'asservissement de ce système par des bobines électromagnétiques permet de compenser la variation de masse en maintenant le fléau dans la même position. Les variations de courant circulant dans les bobines sont analysées par le contrôleur et transmettent à l'ordinateur qui les convertit alors en variation de masse. La précision de la mesure de la prise de masse est de l'ordre du millionième de gramme.

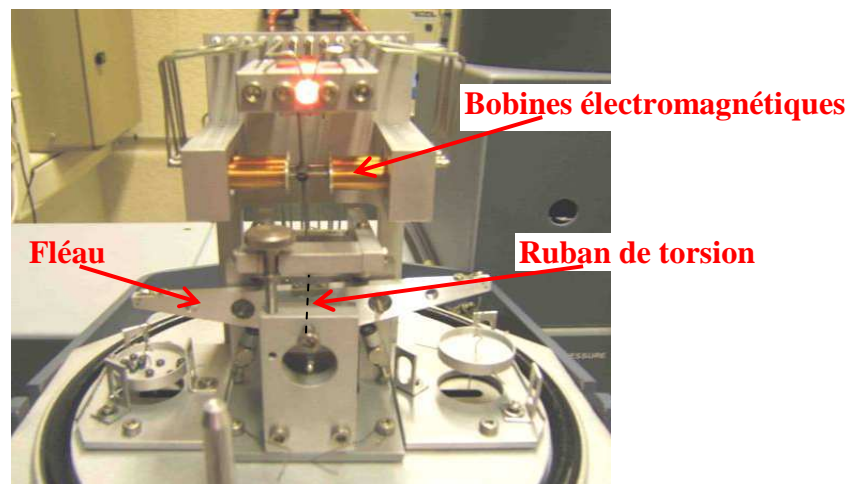


Figure 23 : Procédé d'acquisition de la prise de masse de la thermobalance SETARAM TAG 24.

Après l'ouverture de la thermobalance pour disposer ou enlever l'échantillon, il est nécessaire de purifier la thermobalance pour obtenir une atmosphère de travail dépourvue d'oxygène et de vapeur d'eau. Après un balayage continu d'hélium (He 5.5) pendant 48 heures, les mesures d'impuretés gazeuses en sortie de thermobalance indiquent une concentration en oxygène nulle avec une teneur résiduelle en vapeur d'eau autour de 4 à 6  $\mu$ bar. Pour abaisser la teneur en vapeur d'eau de quelques millionièmes de bars, il faut au minimum deux semaines de purification. Cette installation étant aussi utilisée à d'autres fins, il a été décidé de minimiser ce temps de purification au dépend de la maîtrise de la teneur en vapeur d'eau. Les essais d'oxydation se dérouleront avec une teneur minimale en vapeur d'eau de l'ordre de 5  $\mu$ bar, le bain d'eau étant court-circuité (figure 20 (f)).

### **II.2.3. Synthèse**

La conception de cette installation répond au cahier des charges que nous nous étions fixé. Le dispositif expérimental nous permet de générer avec une précision de l'ordre du micro bar un mélange gazeux typique de l'environnement RHT avec néanmoins une teneur en vapeur d'eau minimale de 4 à 6  $\mu$ bar, fixée par la vapeur d'eau piégée dans l'enceinte de la thermobalance. Nous rappelons que cette teneur en vapeur d'eau peut être diminuée en augmentant le temps de purification dans la thermobalance de quelques semaines au lieu de 48 heures. La flexibilité de cette installation quant à la génération d'un milieu d'hélium impur de composition donnée permettra d'étudier l'influence des impuretés gazeuses sur l'oxydation des alliages présentés au paragraphe II.1. De plus, le suivi de l'avancement de la réaction d'oxydation par thermogravimétrie couplé à l'enregistrement de l'évolution de la composition du mélange gazeux par CPG et par hygrométrie apportera des éléments clefs dans l'étude des mécanismes d'oxydation.

## **II.3 Caractérisation des produits de corrosion : choix des techniques expérimentales**

Les moyens d'expertise mis à disposition pour cette étude sont présentés dans ce volet. Le premier paragraphe est consacré aux techniques donnant des informations de surface comme la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à un système de Spectrométrie par Dispersion d'Energie (EDS) permettant de connaître à la fois la morphologie et la composition moyennée de la couche d'oxyde. Ces techniques sont aussi utilisées pour caractériser sous-couche par le biais de coupe transverse. Nous nous attacherons dans le cas de ces méthodes d'expertise usuelles à décrire uniquement les conditions opératoires.

Il est intéressant de coupler ces informations chimiques à une technique capable d'analyser en profondeur afin de tracer les variations des éléments chimiques présents dans la couche et en sous-couche. Le deuxième paragraphe présentera la Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) et la Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS), qui contrairement à la SDL, ne sera utilisée que ponctuellement dans le cadre d'essais utilisant des radiotraceurs. Seules les conditions opératoires sont rappelées pour le SIMS alors que pour la SDL l'ensemble de la technique est décrite.

Enfin, pour déterminer le sens de croissance, autrement dit le type de semi-conduction de la couche d'oxyde, nous nous sommes appuyés sur une technique beaucoup moins traditionnelle

à savoir la Photo-ElectroChimie (PEC). Le troisième paragraphe rappelle les principales caractéristiques et le type de résultats expérimentaux que l'on peut obtenir à partir d'une telle technique.

### II.3.1 Analyse de surface de l'échantillon : MEB & EDS

L'appareillage utilisé au cours de cette étude est un MEB muni d'un canon à effet de champ, dont la résolution optimale est de 1,5 nm. L'examen microscopique consiste dans un premier temps à observer la surface de la couche d'oxyde et à la caractériser en décrivant sa morphologie et en déterminant sa composition via des pointés EDS qui seront effectués avec une tension d'accélération d'électrons de 5 kV et de 20 kV permettant d'analyser des volumes respectifs de  $8,10^{-3} \mu\text{m}^3$  et de  $3 \mu\text{m}^3$  (figure 24) d'après une simulation via le logiciel *Casino*. Dans un second temps, nous conduirons la même démarche sur des coupes transverses afin de confirmer la composition de la couche d'oxyde et de nous renseigner sur l'évolution chimique en sous-couche.

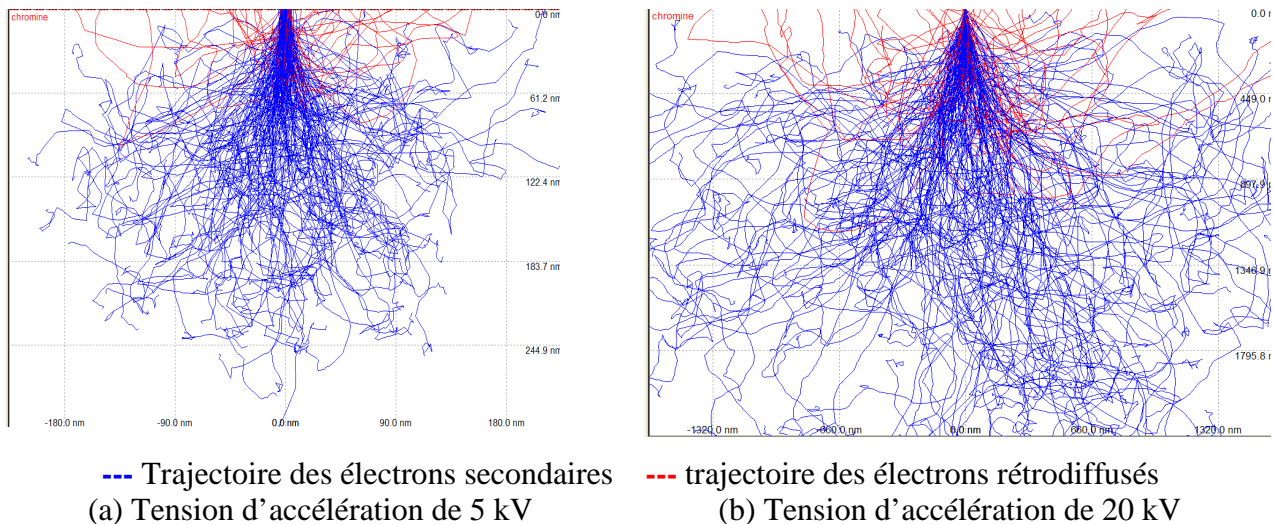


Figure 24 : Simulation du volume analysé de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  analysé à partir de 200 électrons incidents suivant une tension d'accélération de : (a) 5 kV et de (b) 20kV.

### II.3.2 Analyse en volume de l'échantillon

#### II.3.2.1 Analyse en volume : SDL

La SDL exploite la pulvérisation cathodique existant dans un tube à décharge, appelé lampe de Grimm. Sous faible pression d'argon, un plasma est créé en appliquant une tension de quelques centaines de volts entre une anode et l'échantillon (cathode). Accélérés sous l'effet du champ électrique, les ions  $\text{Ar}^+$  du plasma viennent bombarder la surface de l'échantillon entraînant sa pulvérisation. La majorité de la matière arrachée est constituée d'atomes neutres qui vont être excités par collision avec les particules du plasma. En se désexcitant, ces atomes émettent des photons de longueurs d'ondes caractéristiques. Ces radiations sont ensuite analysées

dans un spectromètre optique dans lequel un réseau holographique sépare les différentes raies dont les intensités respectives sont ensuite mesurées par des photomultiplicateurs. Ces derniers travaillant en parallèle, on peut donc suivre simultanément plusieurs dizaines d'éléments, à partir de leurs intensités spectrales caractéristiques. Si les conditions d'analyses sont stables, la profondeur analysée dépend du temps de maintien du plasma. On obtient donc facilement la répartition en profondeur des éléments, et ce, sur plusieurs microns. Ainsi, la SDL permet à la fois une analyse relativement sensible de la surface et une détermination sur plusieurs dizaines de microns de la répartition des éléments constitutifs de l'échantillon.

Les analyses sont effectuées avec une anode tubulaire de 4 mm de diamètre, avec une tension de 600 V pour une intensité de 30 mA de courant de plasma.

Pour la clarté de l'exposé, les intensités lumineuses des cations métalliques seront normalisées. Les résultats semi quantitatifs sont obtenus selon la procédure suivante :

- acquisition des profils par abrasion d'une des deux faces de l'échantillon. Le temps d'abrasion pour chaque échantillon est de 600 secondes. Les vitesses d'abrasion de la couche d'oxyde et de la matrice ont été évaluées respectivement par des mesures de profilométrie à  $2,4 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$  et à  $4,5 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$  ce qui permettra d'évaluer les profondeurs analysées ;
- normalisation des signaux par rapport à l'émission lumineuse globale ( $I_0$ ) ;
- conversion des intensités lumineuses détectées en concentration en supposant que les intensités après 160 secondes d'abrasion sont représentatives de la concentration en volume. Concernant l'oxygène dont le signal ne peut être normalisé par rapport à la teneur de l'alliage, son évolution ( $I/I_0$ ) sera présentée en double ordonnée des graphiques ;
- pour des temps relativement courts, en raison de la présence d'oxyde (oxygène) en surface de l'alliage et à l'interface métal/oxyde, la teneur totale en éléments métalliques est inférieure à 100 %. Une seconde normalisation est donc effectuée afin d'obtenir 100 % d'éléments métalliques en volume. On note que la SDL ne permet pas de se prononcer sur la stœchiométrie des oxydes (par rapport à l'oxygène).

Le carbone n'est pas considéré dans cette seconde normalisation puisqu'il est courant d'observer une forte intensité en extrême surface de l'échantillon, qui provient fréquemment de carbone de pollution. Cette procédure, bien que seulement semi quantitative, permettra de comparer les évolutions entre les éléments métalliques présents dans l'oxyde et dans le métal sous-jacent.

Seules les variations majeures correspondant à un temps d'abrasion de 160 secondes sont présentées suivant deux graphiques : l'un pour les éléments métalliques majeurs (Cr, Ni, Mo, Co) et l'autre pour les éléments mineurs (Al, Ti, Mn, Si).

### II.3.2.2 SIMS

Pour cibler l'influence du monoxyde de carbone présent dans l'hélium impur sur la corrosion de l'Inconel 617, des essais avec du  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  seront menés. L'identification des isotopes du carbone et de l'oxygène au sein de l'alliage se fera par SIMS.

Dans la mesure où le spectromètre utilisé (Université de Bourgogne, LRRS) ne permet pas de travailler à haute résolution en masse ( $M/\Delta M = 300$  pour le spectromètre quadripolaire), il est impossible de connaître avec précision la nature de tous les ions secondaires pour une masse unitaire. En revanche, il est démontré que les ions secondaires élémentaires présentent une répartition en énergie beaucoup plus large que les ions secondaires moléculaires. Cela est illustré

sur la figure 25, où sont représentées les répartitions en énergie cinétique de deux espèces avec des masses très proches (masses indiscernables avec le spectromètre). Si l'échantillon est à un potentiel nul, les intensités sont maximales pour les deux espèces. En revanche, le fait de porter la surface de l'échantillon à un potentiel retardant les ions secondaires, permet d'éliminer l'ion moléculaire et lui seul. Sur la figure 25, les espèces sont chargées négativement. Pour éliminer l'ion  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^-$ , il suffit de polariser l'échantillon à + 60 V.

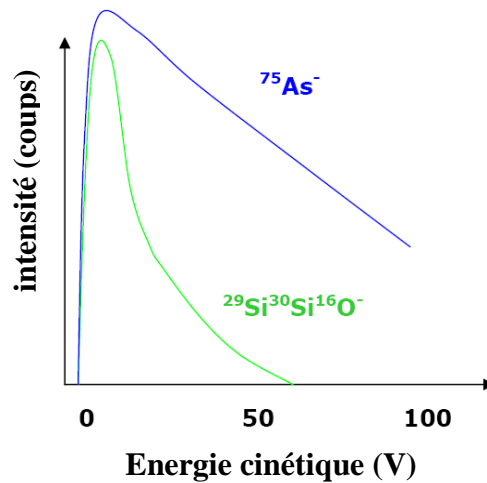


Figure 25 : Répartition énergétique des ions secondaires  $^{75}\text{As}^-$  et  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^-$ .

Il faut toutefois noter que la polarisation a aussi pour effet de faire chuter fortement l'intensité de l'ion élémentaire.

Dans notre étude, à la masse 13, seul l'élément carbone possède un isotope. Les éléments oxygène et carbone sont plus émissifs en ions secondaires négatifs. L'échantillon sera donc polarisé positivement à +100 V, de façon à éliminer tous les ions moléculaires. Les limites de détection sont très favorables pour l'oxygène, de telle sorte que la polarisation n'empêchera pas de détecter l'oxygène. En revanche le carbone donne de signaux plus faibles. Il a donc été nécessaire d'une part, de travailler avec un très fort courant ionique primaire (500 nA au lieu des 50 nA pour les analyses précédentes), et d'autre part d'optimiser tous les réglages du spectromètre (sélecteur d'énergie, lentilles d'entrée et de sortie) de façon à maximiser le signal du carbone. Dans ces conditions, presque exclusivement réservées à la détection du carbone, la sensibilité sur l'oxygène est forcément moins bonne. De plus, en utilisant des si forts courants, il devient difficile d'obtenir de faibles tailles de faisceau d'ions primaires. Ainsi la taille de spot sera plus importante, et donc les cratères de pulvérisation moins bien définis. Cela va jouer directement sur la résolution en profondeur dans le métal, et ce d'autant plus que les épaisseurs à pulvériser seront importantes.

Tous les profils seront réalisés avec des ions  $\text{Ar}^+$  de 10 keV, un courant de 500 nA et une surface balayée de  $285 \times 405 \mu\text{m}^2$  (angle d'incidence de  $45^\circ$ ). Les intensités des ions secondaires négatifs  $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{16}\text{O}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$  seront enregistrées en fonction du temps de pulvérisation. L'échantillon sera dans tous les cas, polarisé à +100V.



### II.3.3 La photo-électrochimie (PEC)

La photo-électrochimie est une technique de caractérisation des matériaux semi-conducteurs qui s'appuie sur l'effet photo-voltaïque induit par l'éclairement d'une jonction semi-conducteur/électrolyte. On trouvera dans les ouvrages et articles cités en référence [71-79] une description détaillée des notions théoriques de la photo-électrochimie. Ici, après une brève description de l'appareillage, nous présenterons les notions dites « essentielles » afin d'interpréter les résultats issus de cette technique.

Le photocourant généré par l'illumination d'un semi-conducteur (ici un échantillon oxydé) placé dans un montage potentiostatique à 3 électrodes permet de signer le type de semi-conduction ainsi que la nature des oxydes formés. Le dispositif expérimental de caractérisation développé au laboratoire SIMAP de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, présenté figure 26, est ainsi constitué par :

- Un montage potentiostatique à trois électrodes : l'échantillon oxydé (ET), une électrode de référence (ER) au sulfate mercurieux saturé en  $K_2SO_4$  ( $E = 0,6513$  V/ESH) et une électrode auxiliaire en platine (CE). L'électrolyte aqueux employé ( $Na_2SO_4$  à 0,1M) est dégazé à l'argon et son pH est réglé à 8 par l'ajout d'une solution de NaOH à 0,1M ;
- Une source lumineuse « blanche », lampe à arc Xénon, dont le domaine spectral d'émission s'étend de 220 à 700 nm ;
- Un système optique constitué de diaphragmes, miroirs, lentilles (en quartz), ainsi que d'un monochromateur permettant de sélectionner au sein du domaine spectral émis la longueur d'onde spécifique qui illuminera l'échantillon sur une surface d'environ 80 mm<sup>2</sup> ;
- Un hacheur mécanique, qui alternativement bloque ou laisse passer le faisceau lumineux à une fréquence définie par l'utilisateur (ici 21 Hz) ce qui permet de mesurer le courant total, et ainsi d'en déduire le photocourant ;
- Un potentiostat mesurant le potentiel d'abandon et le courant ;
- Une détection synchrone qui, sur le principe de la technique du « lock-in », permettra d'extraire le photocourant du courant total.

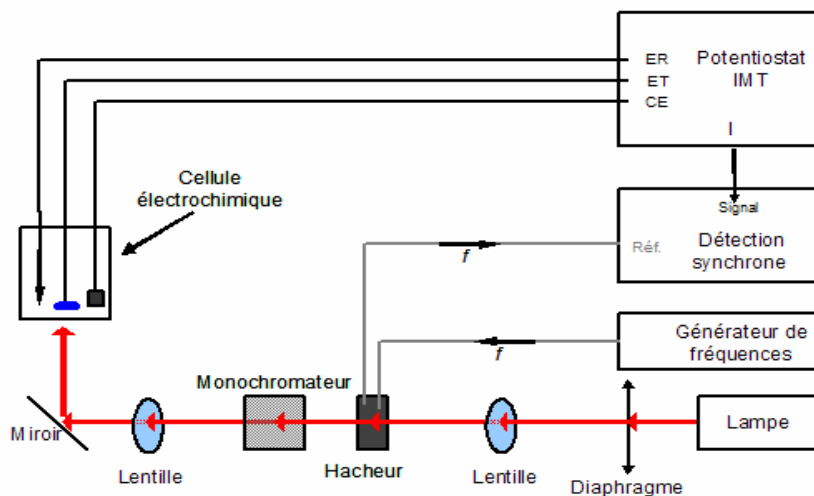


Figure 26 : Représentation schématique du banc optique de mesure du photocourant.

Ce dispositif permet alors de suivre l'évolution du photocourant,  $I_{ph}$ , en fonction :



- du potentiel,  $V$ , imposé à l'électrode de travail :  $I_{ph} = f(V/MSE)$ , à longueur d'onde,  $\lambda$ , et à fréquence de modulation de l'éclairement,  $f$ , imposées. Une telle photocaractéristique permet notamment de déterminer le type de semi-conduction (figure 27) ;

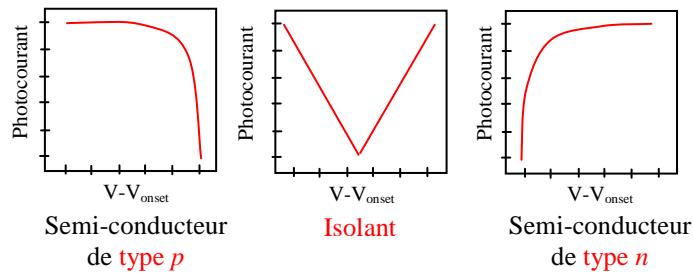


Figure 27 : Allures typiques de photocaractéristiques en potentiel en fonction du type de semi-conduction [71].

- de la longueur d'onde de la lumière :  $I_{ph} = f(\lambda)$ , avec  $V$  et  $f$  fixes. Ce type de photocaractéristique en énergie permet alors de signer la nature des oxydes formés par la détermination de  $E_g$  (énergie de gap) caractéristique du semi-conducteur (figure 28).

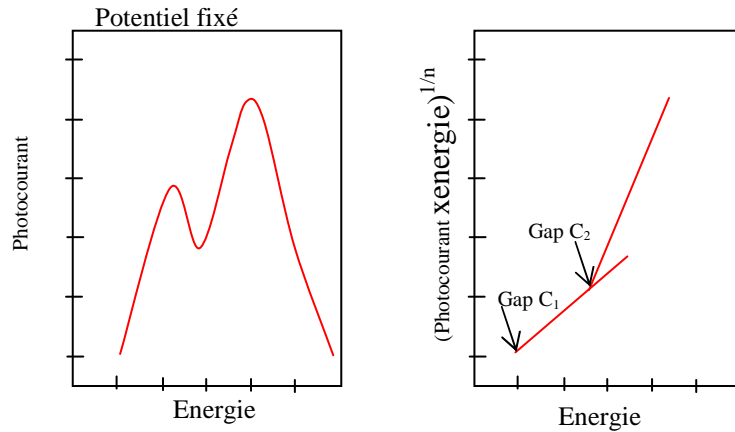


Figure 28 : Allures typiques de photocaractéristiques en énergie permettant d'identifier la nature des semi-conducteurs présents à partir de leur gap [71].

## **CHAPITRE III**

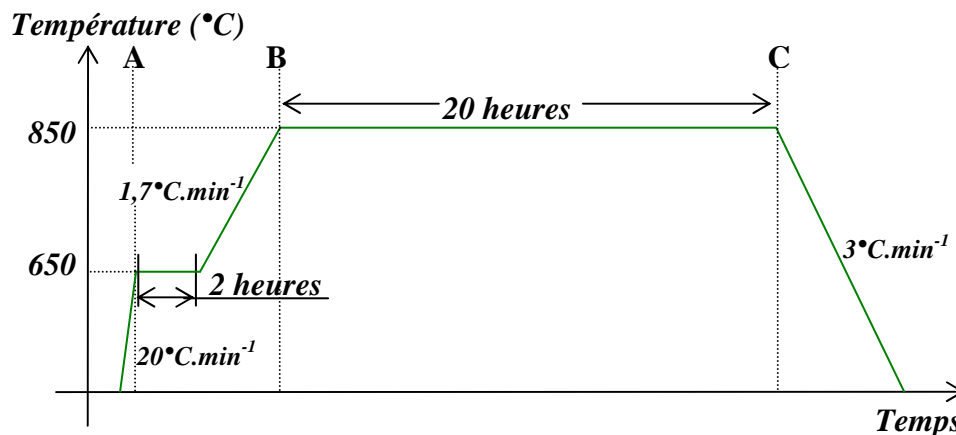
### **Etude de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 à 850°C sous hélium impur**

La revue des connaissances sur la corrosion de l'Inconel 617 en milieu primaire des RHT a permis de mettre l'accent sur l'influence des impuretés gazeuses contenues dans l'hélium sur l'Inconel 617. Malgré la définition d'une atmosphère dite « bénigne », les processus d'oxydation, de carburation ou encore de décarburation mis en jeu restent complexes et demandent encore à être étudiés si l'on souhaite prédire le comportement de l'Inconel 617.

Ce chapitre sera consacré à la compréhension des mécanismes d'oxydation de l'Inconel 617 à partir d'essais de courte durée. Pour cela, la composition de l'atmosphère d'hélium impur sera réduite aux impuretés gazeuses pilotant l'oxydation, c'est-à-dire  $H_2O$ ,  $H_2$  (via le pouvoir oxydant) et  $CO$ .

Quatre parties composeront ce chapitre dont les deux premières seront consacrées à deux volets expérimentaux. Le premier volet consistera à étudier l'influence de la vapeur d'eau et du monoxyde de carbone sur l'oxydation de l'Inconel 617. Le second volet visera à définir l'influence de l'aluminium et du titane sur les mécanismes d'oxydation de l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium prédéfinie. Pour évaluer le rôle de l'aluminium et du titane, l'étude sera conduite à l'aide de matériaux modèles à base de NiCrMoC. Dans un premier temps, l'influence de l'aluminium sera étudiée au travers des compositions NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al ; dans un second temps la synergie aluminium – titane sera analysée via l'alliage NiCrMoC-2Al-0,4Ti. L'ensemble des essais se déroulera selon la programmation thermique présentée à la figure 29. Le plateau isotherme de 20 heures à 850°C fait référence à l'essai de Quadackers [38] présenté dans la revue des connaissances (voir paragraphe I.5.1). La présentation des résultats expérimentaux suivra la démarche suivante :

- Analyses par thermogravimétrie et par CPG ;
- Examen de la couche d'oxyde et de la sous-couche réalisé par MEB-EDS ;
- Caractérisation de la couche d'oxyde et de la sous-couche par SDL.



**Figure 29 : Programmation en température appliquée pour réaliser les essais d'oxydation de l'Inconel 617 et des alliages modèles à base NiCrMoC sous une atmosphère d'hélium composée de  $H_2O$ ,  $H_2$  et de  $CO$ .**

L'avant dernière partie sera consacrée à l'analyse des mécanismes d'oxydation par le monoxyde de carbone. A l'issue de cette étape, un modèle cinétique sera proposé afin d'interpréter l'évolution de la variation du monoxyde de carbone sur le palier thermique à 850°C. Enfin, en s'appuyant sur les résultats acquis avec les alliages modèles et l'étude de l'influence de la vapeur d'eau, un modèle cinétique de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 en milieu RHT à 850°C sera proposé.

## III.1 Oxydation de l'Inconel 617

Le choix des pressions partielles de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone et d'hydrogène constituant l'atmosphère de travail doit respecter certaines conditions :

- comme la vapeur d'eau piégée dans l'enceinte de la thermobalance ne permet pas de descendre rapidement en deçà de 5  $\mu\text{bar}$ , deux pressions partielles de vapeur d'eau seront étudiées : une moyenne pression partielle d'environ 5  $\mu\text{bar}$  et une forte pression partielle d'environ 20  $\mu\text{bar}$ . La dénomination de moyenne et de forte pression est utilisée en référence à la faible pression partielle en vapeur d'eau (1,5  $\mu\text{bar}$ ) contenue dans l'atmosphère d'hélium impur PNP (atmosphère dite bénigne) ;

- une pression partielle minimale en monoxyde de carbone de 5  $\mu\text{bar}$  (d'après la figure 13) devra être imposée pour éviter que la réaction de destruction de la couche d'oxyde (R. 13) n'ait lieu à 850°C. L'étude de l'influence de la pression partielle en monoxyde de carbone sera réalisée dans une gamme comprise entre 7  $\mu\text{bar}$  et 60  $\mu\text{bar}$  ;

- la pression partielle en hydrogène (appliquée pour fixer le pouvoir oxydant de l'atmosphère) doit demeurer inférieure à la limite haute de détection du chromatographe, c'est-à-dire à 150  $\mu\text{bar}$ , de façon à disposer d'une sensibilité permettant d'enregistrer toutes les variations en hydrogène produites par la consommation de la vapeur d'eau. De plus, dans le cas d'une forte teneur en vapeur d'eau, il faudra être capable d'enregistrer une variation de 20  $\mu\text{bar}$  d'hydrogène si toute la vapeur d'eau est consommée. Par conséquent, nous fixerons la pression partielle en hydrogène aux alentours de 130  $\mu\text{bar}$ .

Pour conclure, l'étude de l'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'Inconel 617 se fera à pression partielle en monoxyde de carbone constante, fixée à 15  $\mu\text{bar}$ . Inversement, l'effet du monoxyde de carbone sera étudié sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau fixée à 5  $\mu\text{bar}$  (tableau 8).

	<b>H<sub>2</sub>O (<math>\mu\text{bar}</math>)</b>	<b>CO (<math>\mu\text{bar}</math>)</b>	<b>H<sub>2</sub> (<math>\mu\text{bar}</math>)</b>
<b>Effet de PH<sub>2</sub>O</b>	<b><math>\sim 5 \pm 1</math> et <math>\sim 20 \pm 3</math></b>	$15 \pm 1$	$\sim 130 \pm 5$
<b>Effet de PCO</b>	$\sim 5 \pm 1$	<b><math>\sim 7 \pm 1</math> à <math>\sim 60 \pm 1</math></b>	$\sim 130 \pm 5$

**Tableau 8 : Compositions en  $\mu\text{bar}$  des différentes atmosphères de travail utilisées pour établir l'influence de la vapeur d'eau et du monoxyde de carbone sur l'oxydation de l'Inconel 617 au cours d'un essai de 20 heures à 850°C.**

### ***III.1.1 Essai d'oxydation sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau***

#### **III.1.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG**

Les évolutions de la prise de masse et des teneurs d'impuretés gazeuses de l'atmosphère d'hélium lors du test d'oxydation de l'Inconel 617 sous une moyenne pression en vapeur d'eau (4  $\mu\text{bar}$ ) sont présentées à la figure 30.

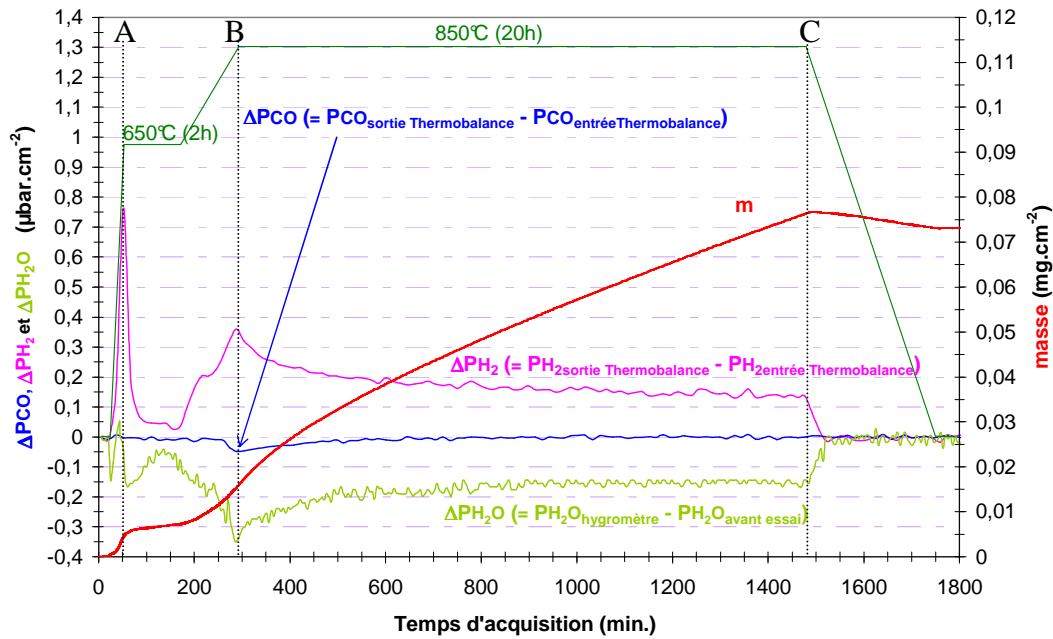


Figure 30 : Variations des teneurs en impuretés gazeuses  $H_2O$ ,  $H_2$  et  $CO$  et de la prise de masse au cours d'un essai de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4  $\mu\text{bar}$  de  $H_2O$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $H_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $CO$ .

Le signal thermogravimétrique durant l'essai d'oxydation de l'Inconel 617 présente différentes prises de masse en fonction de la programmation thermique. La légère « perte de masse » d'environ 100  $\mu\text{g}$  enregistrée lors de la descente à la température ambiante est un artefact dû à un très faible déséquilibre du gaz vecteur entre les deux fours de la thermobalance.

Les analyses de gaz présentées à la figure 30 résultent d'un bilan de matière effectué d'une part, par CPG pour le monoxyde de carbone et l'hydrogène (entre les mesures de sortie et d'entrée de la thermobalance) et d'autre part, par hygrométrie pour la vapeur d'eau (en retranchant la teneur initiale, donnée avant essai, aux valeurs mesurées en cours d'essai). Ces bilans de matière permettent d'indiquer si les impuretés gazeuses sont produites ou alors consommées selon que la variation de leur teneur est positive ou négative.

La montée en température à 650°C suivi du plateau de 2 heures se traduit par une consommation de vapeur d'eau hormis une légère désorption localisée au point A. A ce point correspond aussi à une forte production d'hydrogène qui s'estompe ensuite sur le palier de température. Lors de la montée en température à 850°C, la vapeur d'eau est consommée immédiatement et de façon plus importante que le monoxyde de carbone qui n'est consommé de façon significative que vers la fin de la rampe de température. A partir des premières minutes sur le palier en température à 850°C (point B), les vitesses de production d'hydrogène et de consommation de vapeur d'eau et de monoxyde de carbone diminuent. Après 7 heures à 850°C, la vitesse consommation du monoxyde de carbone est nulle alors que la vitesse consommation de vapeur d'eau et de production d'hydrogène diminuent progressivement jusqu'à la fin du palier en température (point C). Elles deviennent nulles uniquement lors de la descente de température.

Durant l'essai, l'évolution de la teneur en vapeur d'eau semble symétrique à celle de l'hydrogène. Pour vérifier la corrélation entre la consommation de la vapeur d'eau et la production d'hydrogène, nous calculons le nombre de mole par unité d'aire ( $\text{mol.cm}^{-2}$ ) d'hydrogène produit et de vapeur d'eau consommé selon la relation :

$$n = \frac{\left| \mathcal{A}^{GAZ} \right| \cdot d}{V_M} \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec  $\mathcal{A}^{gaz}$  l'intégrale sous la courbe de gaz (ppm.cm<sup>-2</sup>.min),  $d$  le débit du gaz vecteur (L.min<sup>-1</sup>) et  $V_M$  le volume molaire d'un gaz supposé parfait (22,4 L.mol<sup>-1</sup>).

Le résultat, présenté à la figure 31, montre une superposition des deux profils calculés ce qui signifie que la quantité d'hydrogène produite est égale à la quantité d'eau consommée.

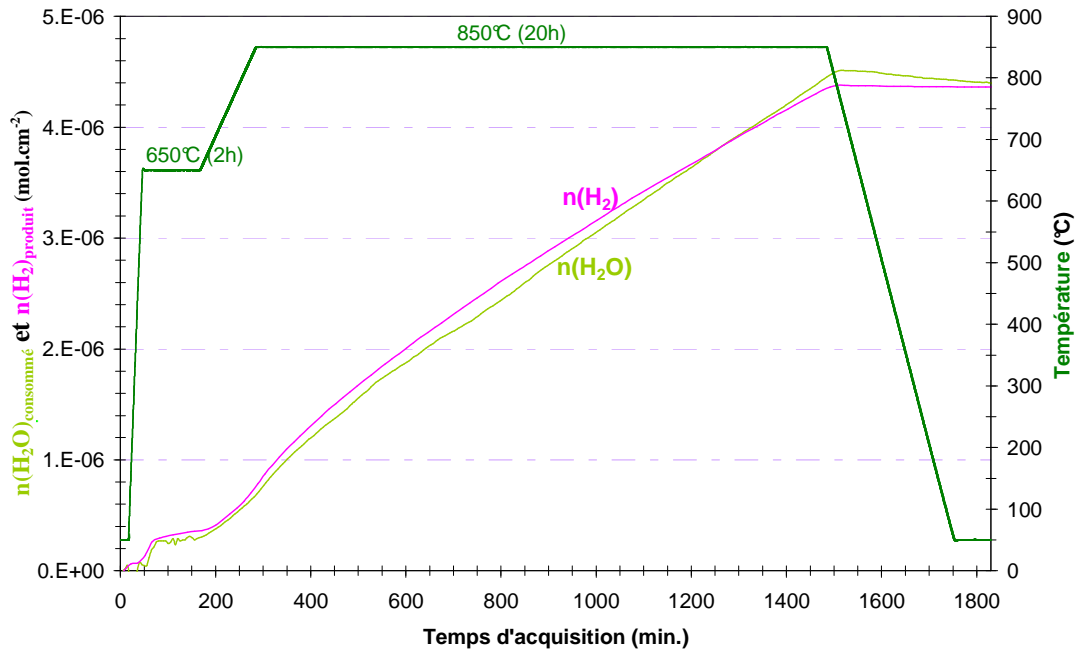


Figure 31 : Evolution du nombre de mole par unité de surface de H<sub>2</sub> produit et de H<sub>2</sub>O consommé au cours d'un essai de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Nous montrons par la figure 31 que la consommation de la vapeur d'eau est concomitante à la production d'hydrogène. Le bilan de matière étant plus précis par CPG que par hygrométrie, nous présenterons uniquement la variation d'hydrogène sur les prochaines figures d'analyses de gaz, après avoir préalablement vérifié l'équation (Eq. 8).

#### Résumé :

Au cours de l'essai d'oxydation de 2 heures à 650°C puis de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617, l'analyse de gaz montre que les principales variations sont obtenues après 650°C. Une consommation transitoire de monoxyde de carbone est observée dont le maximum correspond au début de l'isotherme à 850°C. A ce début d'isotherme coïncide aussi une consommation maximale de vapeur d'eau. Nous montrons par calcul que la production d'hydrogène enregistrée est la conséquence de la consommation de la vapeur d'eau.

### III.1.1.2 Validation du bilan massique

Sur la base du calcul présenté au paragraphe précédent, nous pouvons vérifier si les consommations de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau rendent complètement compte du gain de masse enregistré par thermogravimétrie. Les masses d'oxygène et de carbone liées à la consommation du monoxyde de carbone, notée  $m(CO)_{CO}$ , se calculent en multipliant la masse molaire du gaz par le nombre de mole consommé (donné par (Eq. 8)). De la même façon, nous déterminons par  $m(O)_{H_2}$  la masse d'oxygène liée à la consommation de la vapeur d'eau en menant le calcul à partir du profil d'hydrogène. Le calcul des masses est repris ci-dessous (Eq. 9).

$$\begin{aligned} m(CO)_{CO} &= m(C)_{CO} + m(O)_{CO} = M(C) \cdot n_C^{CO} + M(O) \cdot n_O^{CO} \\ m(O)_{H_2} &= M(O) \cdot n_O^{H_2} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 9})$$

La figure 32 présente les masses  $m(CO)_{CO}$ ,  $m(O)_{H_2}$ , la masse totale calculée ( $m(CO)_{CO} + m(O)_{H_2}$ ) et le gain de masse expérimental donné par la thermobalance ( $m(exp)$ ) lors de l'essai avec l'Inconel 617. Nous montrons que la contribution massique totale ( $m(CO)_{CO} + m(O)_{H_2}$ ) se superpose au gain de masse expérimental ( $m(exp)$ ) pendant toute la durée de l'essai.

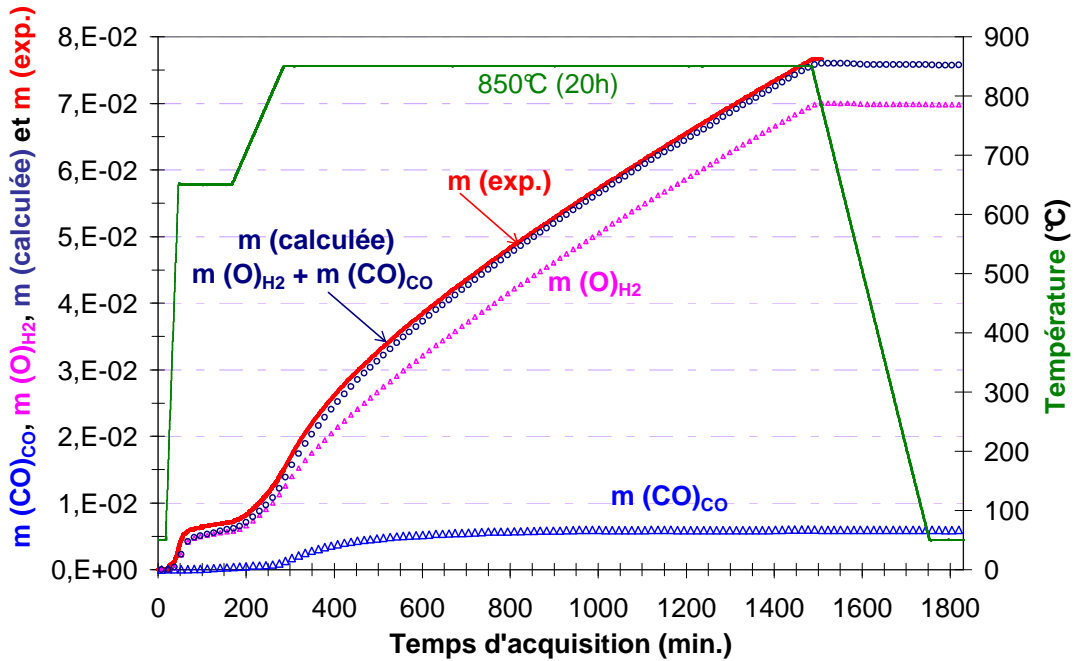
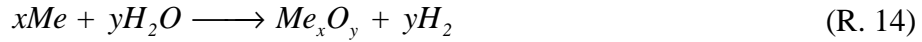


Figure 32 : Mise en évidence d'un accord entre le signal thermogravimétrique ( $m(exp)$ ) et l'évolution de la masse calculée ( $m(calculée)$ ) décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ) et en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ) au cours d'un essai à 850°C (20 h) de l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4 µbar de  $H_2O$ , 130 µbar de  $H_2$  et 14 µbar de  $CO$ .

Le gain de masse expérimental de l'Inconel 617 provient donc de deux contributions qui sont la consommation de la vapeur d'eau et celle du monoxyde de carbone. Le gain de masse enregistré par la thermobalance s'écrit alors :

$$m(exp) = m(CO)_{CO} + m(O)_{H_2} \quad (\text{Eq. 10})$$

Nous démontrons par ce calcul que toutes les variations des impuretés gazeuses durant l'essai de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617 sont dues uniquement à deux réactions métal/gaz qui sont :



avec *Me* un élément métallique oxydable de l'Inconel 617.

Il convient de conserver une écriture neutre en ce qui concerne le devenir du carbone libéré par le monoxyde de carbone puisque nous ne disposons d'aucun élément concernant la nature de l'espèce produite.

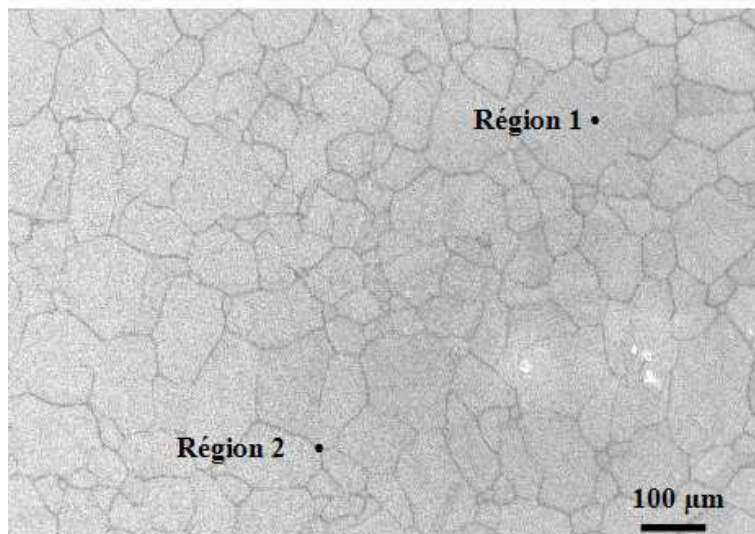
Il faut noter, d'après la figure 32, que la prise de masse expérimentale est due à 92 % à l'oxydation par la vapeur d'eau bien que sa pression partielle (4 µbar) soit presque quatre fois inférieure à celle du monoxyde de carbone (14 µbar).

**Résumé :**

Le gain de masse enregistré par thermogravimétrie au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'Inconel 617 dans un milieu contenant 4 µbar de vapeur d'eau, 130 µbar d'hydrogène et 14 µbar de monoxyde de carbone est lié à 92 % à l'oxydation par la vapeur d'eau et le restant à la réaction entre monoxyde de carbone et l'Inconel 617.

**III.1.1.3 Observations de surface**

Après un essai d'oxydation de l'Inconel 617 exposé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau, l'observation de surface effectuée au MEB (figure 33) révèle une oxydation plus marquée au niveau des joints de grains de l'alliage. Pour recueillir l'ensemble des informations de la surface oxydée nous analysons séparément les régions de la couche d'oxyde à l'aplomb des grains (région 1) et à l'aplomb des joints de grains (région 2).



**Figure 33 : Vue d'ensemble de la surface de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.**



Avec une tension d'accélération de 5 kV, tension choisie comme référence pour les observations microscopiques, la région 1 (figure 34) présente une morphologie constituée de cristallites (Zone A) qui contrastent avec des protrusions d'oxyde poreuses (Zone B). La région 2, repérée par la Zone C, est quant à elle formée d'une couche d'oxyde plus épaisse avec une morphologie identique à celle des protrusions d'oxyde. La morphologie de l'oxyde poreux observée dans les Zones B et C s'apparente fortement à celle d'une « mousse ». Dans la suite du mémoire, nous garderons cette dénomination pour caractériser la morphologie de l'oxyde poreux. Les irrégularités de la surface oxydée de l'Inconel 617 sont illustrées par la vue inclinée.

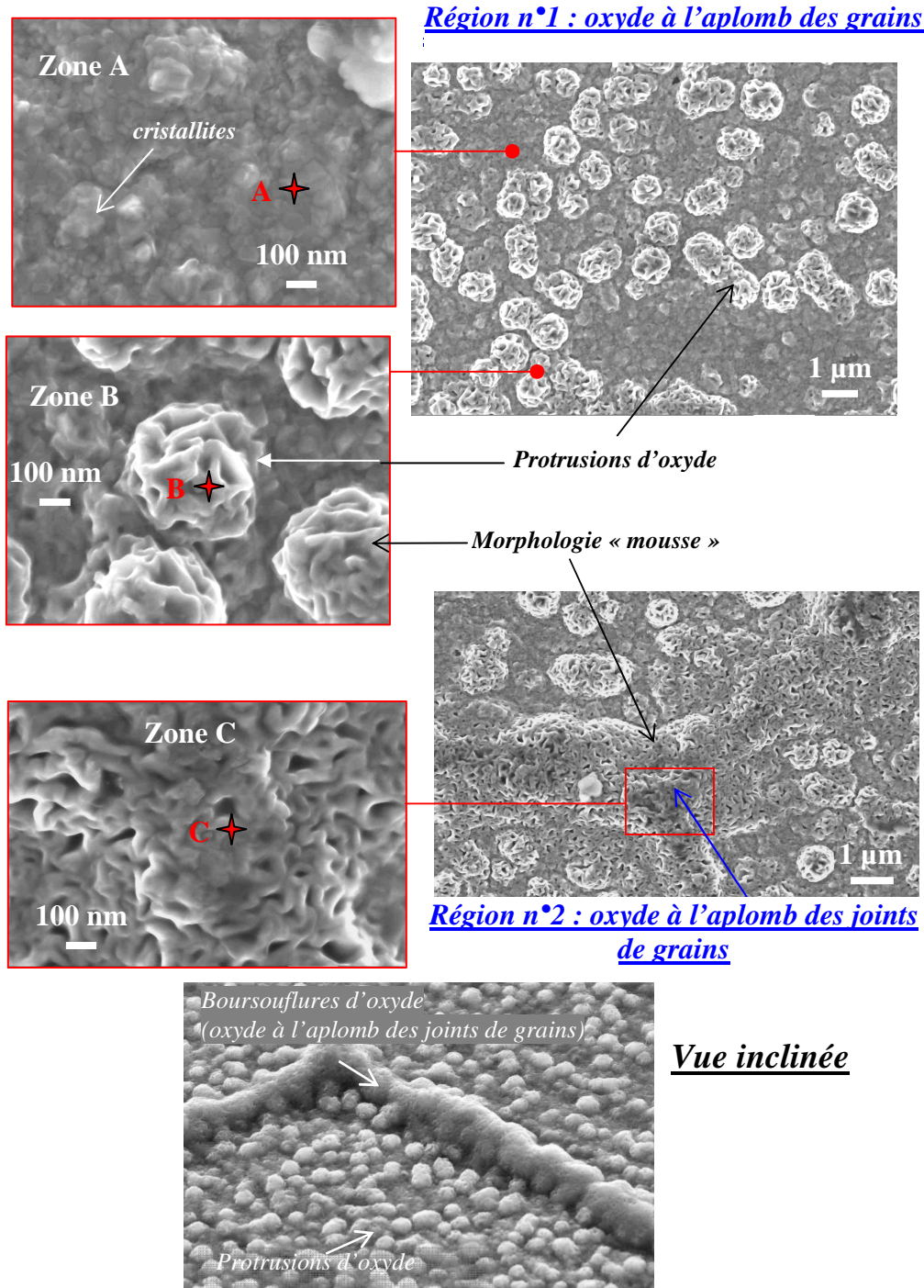


Figure 34 : Observations des régions de la couche d'oxyde à l'aplomb des grains (Région 1) et à l'aplomb des joints de grains (Région 2) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Pour déterminer la composition de la couche d'oxyde, nous utilisons une sonde à dispersion d'énergie X (EDS). En procédant par des pointés avec une tension d'accélération de 20 kV puis de 5 kV dans les Zones A, B et C définies précédemment (tableau 9) nous constatons que les pointés à 5 kV révèlent très peu les éléments non oxydables (Ni, Mo et Co) par rapport aux pointés réalisés à 20 kV. Cela signifie que l'épaisseur de la couche est supérieure ou égale à la profondeur analysée avec une tension de 5 kV c'est-à-dire à 0,25  $\mu\text{m}$  (voir paragraphe II.3.1). Les résultats obtenus à 5 kV montrent une couche constituée majoritairement de chrome avec la présence de manganèse (~ 1 %) et de titane (~ 5 %). La composition des cristallites d'oxyde (Zone A) est très proche de celle des protrusions d'oxyde (Zone B). Par contre, l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C) est plus riche en titane (~ 9 %). La teneur en carbone est difficilement interprétable puisque son origine peut provenir d'une pollution de la surface. Par conséquent, nous n'avancerons aucun commentaire concernant le carbone.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	20	23,45	28,87	31,76	5,8	4,7	1,76	1,31	1,11	0,97	0,27
	5	5,8	54,27	30,42	0,8	0,1	1,5	0,36	5,35	1,3	0,1
B	20	31,04	26,69	27,89	6,34	5,23	1,21	0,2	0,9	0,5	0
	5	6,55	52,72	32,64	0,7	0,4	1,73	0,15	4,12	0,99	0
C	20	2,67	52,52	33,1	0,68	0,24	2,43	0,1	6,86	1,4	0
	5	0,5	55,66	29,64	0	0	2,67	0,26	9,47	1,8	0

**Tableau 9 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), la Zone B (protrusions d'oxyde) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .**

En complément de ces analyses nous avons utilisé la diffraction des rayons X à incidence rasante ( $\theta = 1^\circ$ ) ce qui a permis de mettre en évidence la présence des oxydes de stoechiométrie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ .

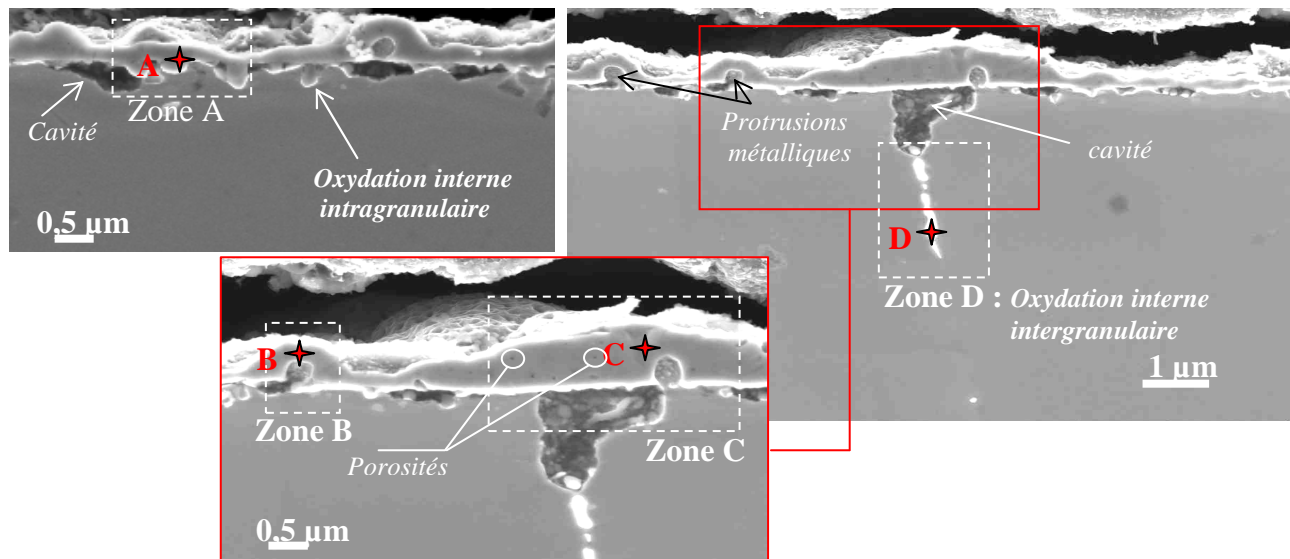
#### Résumé :

La morphologie de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 est hétérogène. L'oxyde à l'aplomb des grains est constitué d'une part, par de petites cristallites et d'autre part, par des protrusions poreuses s'apparentant à la morphologie d'une « mousse ». L'oxyde à l'aplomb des joints de grains est formé par des boursouflures d'oxyde caractérisées par la morphologie « mousse ». La couche d'oxyde est composée majoritairement d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) avec la présence de manganèse ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) et enrichie en titane.

#### III.1.1.4 Analyse en profondeur

Pour caractériser la couche d'oxyde en volume nous réalisons une coupe transverse de l'Inconel 617 qui est présentée à la figure 35. Comme pour la surface, différents grossissements sont présentés ce qui permet d'analyser les différentes zones A, B et C identifiées précédemment au niveau de la surface :

- l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est pas uniforme selon la zone observée. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 300 nm à l'aplomb des grains (Zones A et B) alors qu'elle est de l'ordre du micromètre à l'aplomb des joints de grains (Zone C) ;
- l'aspect « mousse » de la couche d'oxyde observée en surface (Zones B et C), n'est pas observé en volume, à l'exception de quelques porosités présentes dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C). La couche à l'échelle du MEB semble donc être compacte ;
- l'interface métal/oxyde est caractérisée par la présence de protrusions métalliques qui permettent ainsi d'expliquer l'origine de la formation des protrusions d'oxyde observées en surface (Zone B) ;
- en sous couche, nous discernons de nombreuses cavités et une faible oxydation interne intragranulaire (Zone D) sous forme de veines affectant respectivement une profondeur moyenne de 100 nm et de 3  $\mu\text{m}$ .
- les pointés EDS (tableau 10) confirment que la couche d'oxyde est principalement à base de chrome avec la présence de manganèse ( $\sim 1\%$ ) et de titane ( $\sim 4\%$ ). L'enrichissement plus marqué en titane ( $\sim 9\%$ ) est aussi confirmé dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C). L'analyse de l'oxyde interne intergranulaire (Zone D) révèle la composition d'un oxyde riche en aluminium ( $\sim 50\%$ ) qui selon la littérature doit correspondre à de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 35 : Vues en coupe de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .**

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	5	4,1	54,36	31,87	0,7	0,4	0,97	0,76	4,9	1,84	0,1
B	5	3,65	53,96	32,93	0,53	0,32	1,46	0,39	5,34	1,42	0
C	5	1,2	54,57	30,55	0,2	0,1	2,54	0	9,21	1,63	0
D	5	8,76	6,67	31,29	0,58	0,64	0,2	51,46	0,2	0,1	0,1

**Tableau 10 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), la Zone B (protrusions d'oxyde), la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) et la Zone D (oxydation interne) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .**

La répartition en profondeur des éléments dans la couche et la sous-couche est obtenue par une analyse SDL. Les résultats sont présentés en deux graphiques, l'un pour les éléments métalliques majeurs : Cr, Ni, Mo, Co et l'autre pour les éléments mineurs : Al, Ti, Mn, Si pour un temps d'abrasion de 160 secondes.

Après 20 heures à 850°C sous une moyenne teneur en vapeur d'eau, les résultats SDL de l'Inconel 617 sont présentés à la figure 36. Le temps d'abrasion correspondant à la détection de l'oxygène s'étend jusqu'à environ 40 secondes. En plaçant l'interface métal/oxyde à l'intersection des profils de nickel et de chrome, c'est-à-dire autour de 18 secondes d'abrasion, l'épaisseur de la couche d'oxyde serait estimée à environ 600 nm ( $V_{Inconel\ 617}^{abrasion\ oxyde} \sim 2,4\ \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

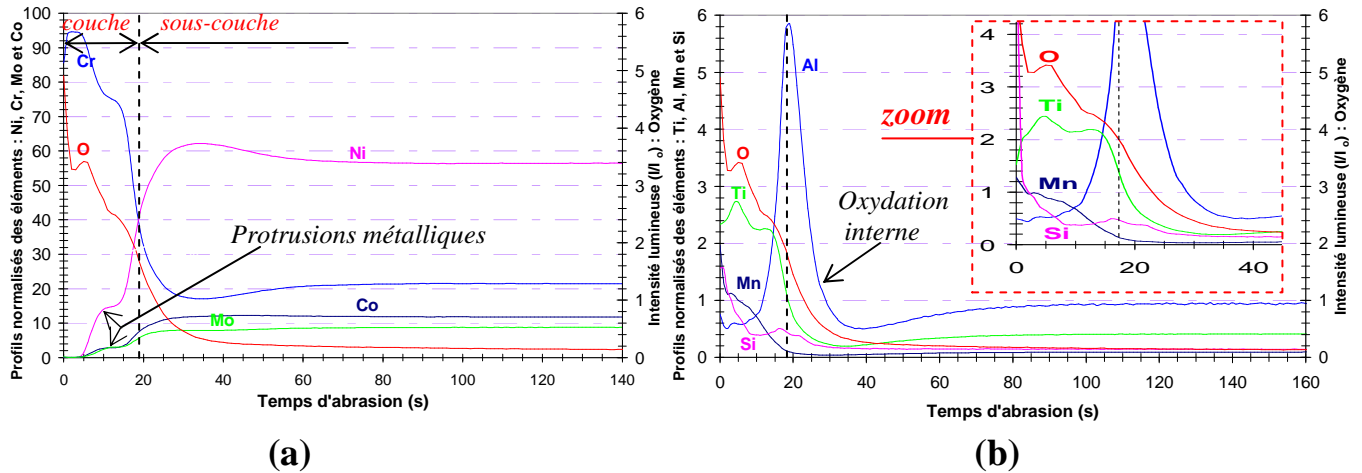
Une analyse plus fine des profils obtenus dans la couche d'oxyde montre la présence d'éléments non oxydables comme Ni, Mo et Co seulement après 6 secondes d'abrasion pour ensuite former un palier. Suite à l'observation MEB de la coupe transverse de l'Inconel 617 nous relierons la présence des éléments Ni, Mo et Co aux protrusions métalliques présentes dans la couche d'oxyde. Ainsi, les six premières secondes d'abrasion peuvent être représentatives d'une couche d'oxyde d'épaisseur moyenne d'environ 200 nm ce qui reste encore conforme à l'observation MEB des Zones A et B (oxyde à l'aplomb des grains). Au-delà des 6 secondes d'abrasion, nous analysons à la fois l'oxyde et les protrusions métalliques. L'analyse SDL de la couche d'oxyde confirme qu'elle est constituée principalement de chrome (~ 90 %) avec la présence de manganèse (~ 1 %) et de silicium (~ 1 %) situés majoritairement du côté externe de la couche d'oxyde. L'analyse SDL met en avant la présence de titane (~ 2,5 %) et d'aluminium (~ 0,2 %) dans le volume de la couche d'oxyde. Il est intéressant de remarquer que l'évolution du profil du titane est assez similaire à celle du chrome ce qui pourrait indiquer que le titane est en insertion dans la structure  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou encore lié avec le chrome à travers un composé chimique. En dehors du contexte RHT, des spinelles liant le chrome avec le titane [80, 81] via la structure  $\text{CrTi}_2\text{O}_4$  [82] ont été détectés dans des couches formées sous un très faible pouvoir oxydant ( $\text{PO}_2^{\text{atm}} = 10^{-21}$ ).

Nous rappelons que ces résultats sont normalisés par rapport à la somme des intensités des éléments métalliques alors que les résultats obtenus avec l'analyse EDS incluent la teneur d'oxygène. Nous devrions obtenir en toute rigueur des teneurs massiques en éléments métalliques plus faibles avec l'analyse EDS qu'avec l'analyse SDL. Or, ce n'est pas le cas notamment avec le titane pour la simple raison que ce sont des résultats semi quantitatifs et que l'analyse SDL délivre une information chimique moyennée contrairement au pointé EDS.

L'interface métal/oxyde est signée par un pic d'aluminium (~ 6 %) dont l'intensité diminue après 18 secondes d'abrasion. L'enrichissement d'aluminium s'interprète par la présence d'alumine sans doute sous la forme d'un film discontinu à l'interface métal/oxyde et au-delà de l'interface par l'oxydation interne. Un léger enrichissement en silicium proche de l'interface métal/oxyde est également noté et doit correspondre à un oxyde minoritaire. Enfin, pour tous les éléments oxydés nous observons un appauvrissement en sous-couche, phénomène communément observé dans le cas d'une oxydation.

En conclusion, l'analyse SDL a permis de conforter les conclusions sur la nature des éléments chimiques oxydés et de souligner une corrélation entre le chrome et le titane au niveau de la couche d'oxyde. Nous devons noter que cette technique a particulièrement mis en évidence la présence d'aluminium et de silicium à la fois dans la couche d'oxyde (non détectés par EDS) et à l'interface métal/oxyde. Par contre, il sera difficile d'évaluer de façon précise l'épaisseur de la couche d'oxyde compte tenu d'une interface métal/oxyde non plane. Nous contenterons donc

de déterminer l'interface métal/oxyde dans le but d'analyser les éléments présents à la fois dans la couche d'oxyde et en sous-couche.



Il est intéressant de noter que, d'après les tables thermodynamiques, l'oxydation de l'aluminium est favorisée par rapport à celle du chrome comme le montre la variation de l'enthalpie de réaction de l'oxydation du chrome et de l'aluminium par la vapeur d'eau (4 µbar) et par le monoxyde de carbone (14 µbar) (figure 37). La présence d'une couche d'oxyde de chrome se situant au-dessus du film discontinu d'alumine signant l'interface métal/oxyde indique que la croissance de la couche d'oxyde est majoritairement externe comme en témoignent d'ailleurs les nombreuses cavités à en sous-couche. Cette information nous permettra de prendre position dans le choix final d'un mécanisme réactionnel décrivant la croissance d'une couche d'oxyde en fin de chapitre.

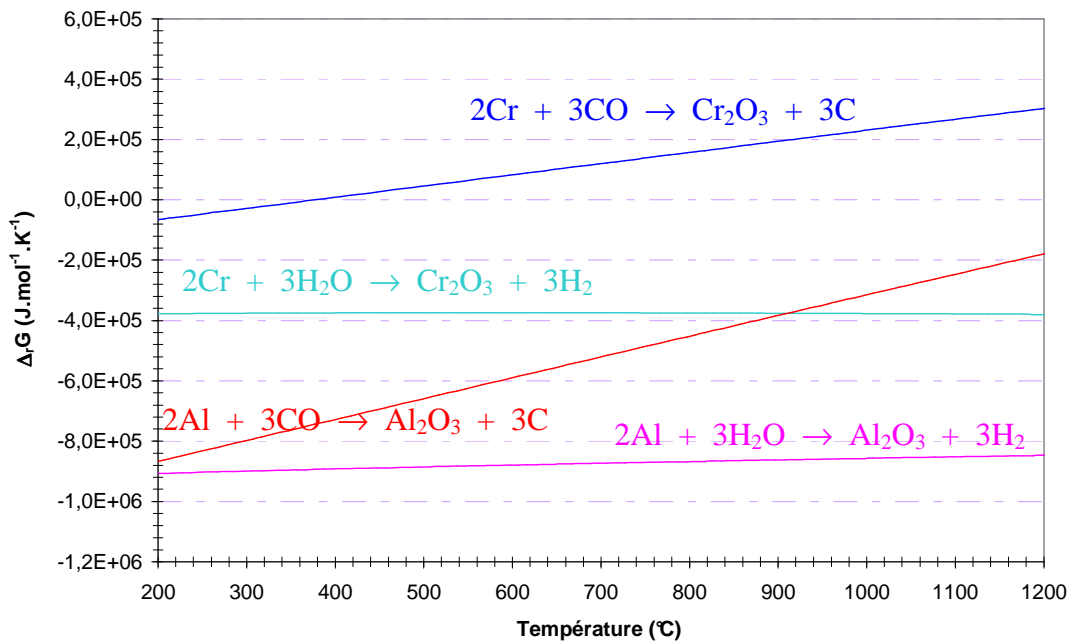


Figure 37 : Evolution des enthalpies de réaction de l'oxydation de l'aluminium et du chrome par la vapeur d'eau (4 µbar) et par le monoxyde de carbone (14 µbar) en prenant l'activité du métal égale à l'unité et l'activité du carbone donnée par l'équilibre de la réaction (R. 9).



**Résumé :**

L'observation en coupe transverse de l'Inconel 617 montre une épaisseur de la couche d'oxyde de l'ordre de 300 nm à l'aplomb des grains et de l'ordre du micromètre à l'aplomb des joints de grains. Les protrusions d'oxyde qui apparaissent en surface de l'Inconel 617 semblent être dues à des protrusions métalliques provoquant la déformation de la couche d'oxyde. La sous-couche est caractérisée par de nombreuses cavités et par une oxydation intergranulaire affectant une profondeur de quelques micromètres.

Par rapport à l'analyse chimique de la couche d'oxyde faite par des pointés EDS, il faut souligner la ressemblance des profils SDL du chrome et du titane enregistrés au niveau de la couche d'oxyde ce qui suggère, sans doute, une incorporation du titane dans l'oxyde de chrome.

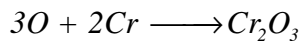
La signature de l'interface métal/oxyde par la présence d'un film discontinu d'alumine permet de déduire, d'après des considérations thermodynamiques, que la croissance de la couche d'oxyde à base de chrome est majoritairement externe.

### III.1.1.5 Bilan massique

En conclusion, les résultats expérimentaux acquis durant l'essai de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau permettent d'identifier trois processus qui sont : (i) la formation d'une couche d'oxyde à base de chrome, (ii) une oxydation interne principalement d'aluminium et (iii) un « dépôt » de carbone via le monoxyde de carbone. Ces trois processus engendrent un gain de masse qui peut être estimé de la façon suivante :

- la masse de carbone déposé par le monoxyde de carbone ( $m(C)_{CO}$ ) s'obtient à partir de l'équation (Eq. 9) ;
- la masse d'oxygène présente dans la couche d'oxyde peut être estimée à partir de l'épaisseur de la couche d'oxyde supposée être exclusivement de chromine ( $Cr_2O_3$ ) à l'aide de la relation (Eq. 12).

#### Détermination de la masse moyenne de la couche de chromine à partir de son épaisseur moyenne



avec

$$n_O = 3 \cdot n_{Cr_2O_3}$$

$n_O$  et  $n_{Cr_2O_3}$  le nombre de mole d'oxygène et de chromine.

De plus,

$$n_O = \frac{m(O)_{Cr_2O_3}}{M(O)}$$

$$n_{Cr_2O_3} = \frac{V}{V_M} \quad \text{avec } V = S \cdot e \quad \text{et} \quad V_M = \frac{M(Cr_2O_3)}{\rho(Cr_2O_3)}$$

$m(O)_{Cr_2O_3}$  la masse d'oxygène de la chromine (mg) et  $M(O)$  la masse molaire de l'oxygène ( $mg \cdot mol^{-1}$ ).

$V$  le volume ( $cm^3$ ),  $S$  l'aire ( $cm^2$ ),  $e$  l'épaisseur (cm),  $V_M$  le volume molaire ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ),  $M(Cr_2O_3)$  la masse molaire ( $1,52 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot mol^{-1}$ ) et  $\rho(Cr_2O_3)$  la masse volumique ( $5,2 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot cm^{-3}$ ) de la chromine.

Pour rendre compte de l'hétérogénéité de l'épaisseur de la couche d'oxyde au niveau des joints de grains, l'épaisseur moyenne de la couche sera donnée par :

$$e = \frac{x_1 \cdot e^g + x_2 \cdot e^{jdg}}{100} \quad (\text{Eq. 11})$$

avec  $x_1$  et  $x_2 (= 1-x_1)$  respectivement le pourcentage de la surface de la couche d'oxyde situé à l'aplomb des grains et aux joints de grains (évalué par analyse d'image) en surface de l'alliage et  $e^g$  et  $e^{jdg}$  l'épaisseur de la couche d'oxyde respectivement à l'aplomb des grains et aux joints de grains.

D'où :

$$\frac{m(O)_{Cr_2O_3}}{S} = \frac{3(x_1 \cdot e^g + x_2 \cdot e^{jdg}) \cdot M(O) \cdot \rho(Cr_2O_3)}{100 \cdot M(Cr_2O_3)} \quad (\text{Eq. 12})$$

- la masse d'oxygène dans l'oxyde interne ( $m_{Ox. interne}$ ), principalement d'alumine se déduit de la relation (Eq. 13) qui exprime que le gain de masse total donné par thermogravimétrie est la somme des gains de masse due aux trois processus.

$$m(exp) = m(O)_{Cr_2O_3} + m(C)_{CO} + m_{Ox. interne} \quad (\text{Eq. 13})$$

L'estimation de la masse de chacun des trois processus est donnée par le Tableau 11 sachant qu'après la programmation thermique, la surface de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 couvre 95 % de grains et 5 % au niveau des joints de grains. Il en ressort que le gain de masse total est dû à 3 % au dépôt de carbone, à environ 72 % à la formation de la couche de chromine et à environ 25 % à l'oxydation interne, en occurrence, d'aluminium. Cette dernière semble être surestimée au vu des résultats d'expertise ce qui est sans doute imputable au fait que l'incertitude sur l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est très grande. Ce type de calcul ne permettra donc pas d'estimer avec précision les masses liées à l'oxydation du chrome et à celle de l'aluminium. Mais dans l'absolu, le bilan de matière réalisé à partir des consommations de gaz montre que l'oxydation est due à 92 % à la vapeur d'eau.

	<b><i>Gain de masse total (Thermogravimétrie)</i></b>	<b><i><math>m(C)_{CO}</math> (CPG, (Eq. 9))</i></b>	<b><i><math>m(O)_{Cr_2O_3}</math> (MEB, (Eq. 12))</i></b>	<b><i><math>m_{Ox. interne}</math> (Eq. 13)</i></b>
mg.cm <sup>-2</sup>	7,6.10 <sup>-2</sup>	0,23.10 <sup>-2</sup>	5,5.10 <sup>-2</sup>	1,87.10 <sup>-2</sup>
%	100	3	72,3	24,7
			92 % due à la vapeur d'eau	

**Tableau 11 : Estimation de la prise de masse par unité de surface due au dépôt de carbone via le monoxyde de carbone (Eq. 9), à l'oxygène dans la couche de chromine (Eq. 12) et à l'oxyde interne (Eq. 13) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.**

### III.1.2 Essai d'oxydation sous une forte pression partielle en vapeur d'eau

#### III.1.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG

Le signal thermogravimétrique et les variations de monoxyde de carbone et d'hydrogène enregistrés au cours de l'essai d'oxydation de l'Inconel 617 sous une forte pression partielle en vapeur d'eau (21  $\mu\text{bar}$ ) sont donnés à la figure 38.

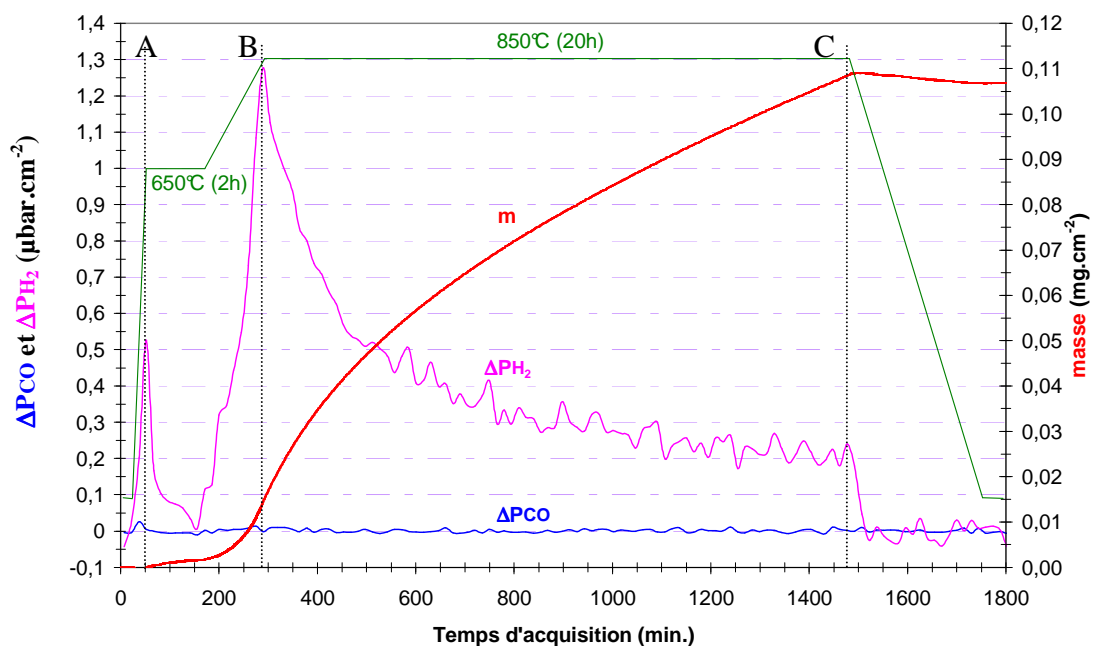


Figure 38 : Variations des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) de l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21  $\mu\text{bar}$  de H<sub>2</sub>O, 130  $\mu\text{bar}$  de H<sub>2</sub> et 15  $\mu\text{bar}$  de CO.

Dans le cas d'une forte teneur en vapeur d'eau, le gain de masse final est plus important (+ 40 %) que dans le cas d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Les variations d'hydrogène sont identiques à celles mentionnées sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau. Toutefois, nous noterons que la production d'hydrogène est plus importante au niveau du palier thermique à 850°C (entre les points B et C). La consommation du monoxyde de carbone semble inhibée par une atmosphère riche en vapeur d'eau puisque aucune variation n'est enregistrée.

#### Résumé :

L'oxydation de l'Inconel 617 sous une forte teneur en vapeur d'eau inhibe la consommation du monoxyde de carbone et augmente la prise de masse qui est donc due uniquement à la consommation de la vapeur d'eau.



### III.1.2.2 Bilan massique

Dans le cas d'un essai d'oxydation de l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium impur composée de 21  $\mu$ bar de vapeur d'eau, 130  $\mu$ bar d'hydrogène et 15  $\mu$ bar de monoxyde de carbone, la prise de masse est exclusivement due à l'oxydation par la vapeur d'eau (tableau 12).

	<i>masse expérimentale</i>	<i>masse calculée <math>m(CO)_{CO} + m(O)_{H_2}</math></i>	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$
mg.cm <sup>-2</sup>	10,83.10 <sup>-2</sup>	10,76.10 <sup>-2</sup>	0	0	10,76.10 <sup>-2</sup>
%	-	100	0	0	100

**Tableau 12 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ) et en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ), au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21  $\mu$ bar de H<sub>2</sub>O, 130  $\mu$ bar de H<sub>2</sub> et 15  $\mu$ bar de CO.**

### III.1.2.3 Observations de surface

L'observation de la surface de l'Inconel 617 oxydé sous une forte pression partielle en vapeur d'eau par MEB est présentée à la figure 39. La vue d'ensemble de la surface ne permet plus de discerner aussi distinctement l'oxydation préférentielle au niveau des joints de grains. Les clichés réalisés à plus fort grandissement montrent que l'aspect morphologique de la couche d'oxyde (Zones A, B et C) est de type « mousse ». Les protrusions d'oxyde (Zone B) ainsi que les boursofflures d'oxyde au niveau des joints de grains (Zone C) sont pratiquement « noyées » dans l'épaisseur de la couche d'oxyde (vue inclinée).

Les pointés EDS réalisées dans les Zones A et B révèlent une couche d'oxyde à base de chrome avec un enrichissement légèrement plus marqué pour le manganèse (~ 3 %) et le titane (~ 7 %). De même, la teneur en titane est relativement élevée (~ 13 %) dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C). Enfin que le pourcentage massique des éléments non oxydables est, de façon plus générale, plus faible que dans le cas précédent (moyenne teneur en vapeur d'eau) ce qui signifie que la couche d'oxyde est plus épaisse sous une forte teneur en vapeur d'eau. Cette remarque est cohérente avec un gain de masse plus important.

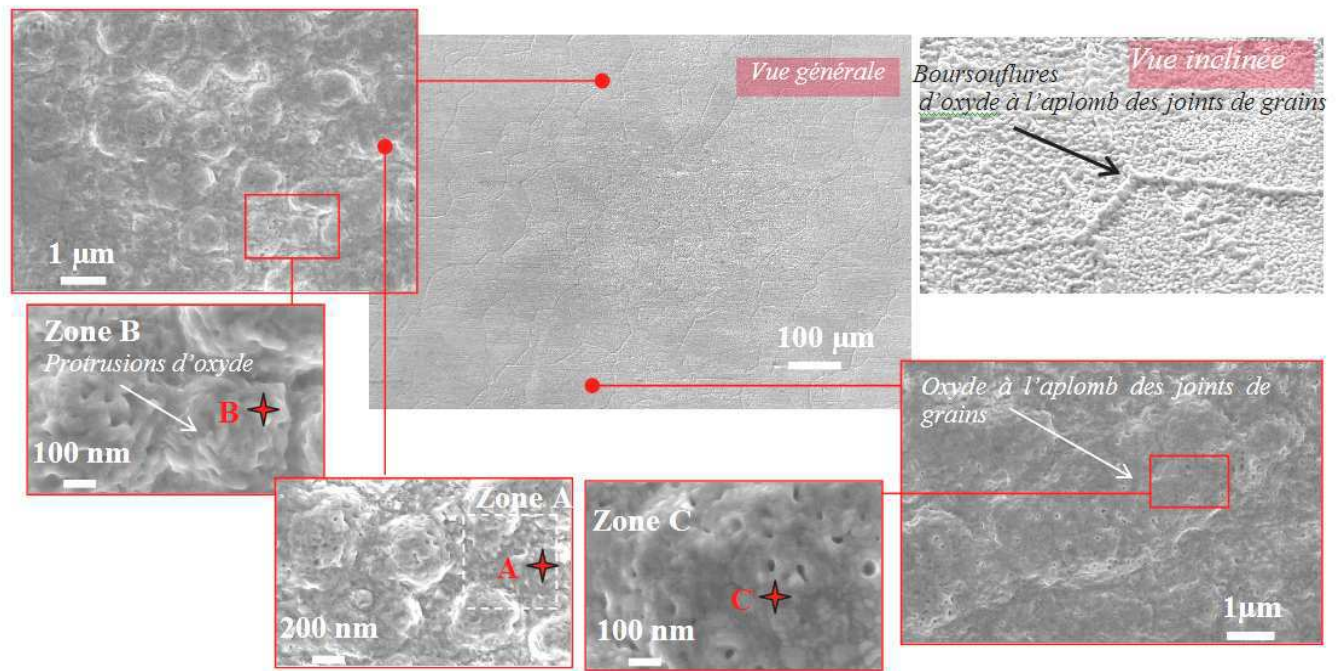


Figure 39 : Observations de la surface de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	20	17,83	29,78	30,57	6,89	6,74	1,16	2,86	2,88	0,76	0,53
	5	0,8	57,06	30,55	0,1	0	1,57	0	6,96	2,86	0,1
B	20	19,56	28,98	29,96	7,48	6,63	1,31	2,99	2,45	0,64	0
	5	0	57,22	31,87	0	0	1,86	0	6,47	2,48	0,1
C	20	1,68	52,86	31,77	0,77	0,54	2,68	0,28	7,64	1,78	0
	5	0	52,35	29,47	0	0	2,36	0	12,86	2,96	0

Tableau 13 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV et de 20 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), la Zone B (protrusions d'oxyde) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

#### Résumé :

Sous une forte pression partielle en vapeur d'eau, la couche est toujours caractérisée par des protrusions d'oxyde et une oxydation privilégiée aux joints de grains. L'aspect morphologique de la couche est de type « mousse » quelle que soit la zone observée.

#### III.1.2.4 Analyse en profondeur

Sur la coupe transverse de l'Inconel 617, présentée à la figure 40, nous observons une couche d'oxyde d'apparence compacte avec une épaisseur d'environ 0,45 µm à l'aplomb des grains (Zones A et B) et d'environ 0,7 µm à l'aplomb des joints de grains (Zone C). L'interface métal/oxyde est toujours caractérisée par la présence de protrusions métalliques présentes dans la

couche d'oxyde. En sous-couche, des cavités de tailles plus importantes que précédemment se sont formées et une oxydation interne sous forme de veines isolées est observée sur profondeur d'environ 4 µm.

Les pointés EDS effectués dans les Zones A, B et C (tableau 14) confirment une couche d'oxyde à base de chrome contenant du manganèse (~ 3 %) et du titane (~ 7 %) et un enrichissement en titane dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (~ 11 %). L'analyse EDS réalisée dans la Zone D indique à nouveau un oxyde interne riche en aluminium (~ 55 %).

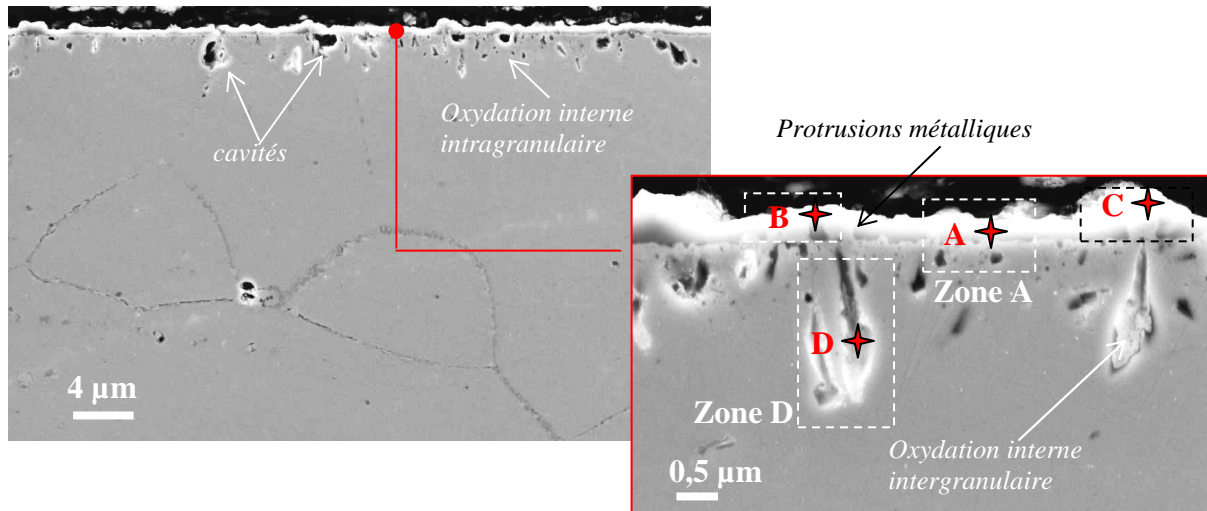


Figure 40 : Observations de la coupe transverse de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	5	0,1	57,46	31,46	0	0	1,32	0	6,92	2,74	0
B	5	0,87	51,89	35,69	0,23	0,16	1,03	0,46	6,9	2,77	0
C	5	0	55,58	27,46	0	0	2,57	0	11,92	2,47	0
D	5	8,95	5,27	28,55	0,54	0,38	0,13	55,69	0,28	0,1	0,11

Tableau 14 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), la Zone B (protrusions d'oxyde), la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) et la Zone D (oxydation interne) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

L'analyse SDL réalisée sur l'Inconel 617 testé sous une forte teneur en vapeur d'eau (figure 41) ne semble pas très différente de celle obtenue sous une moyenne teneur en vapeur d'eau. Avec une interface métal/oxyde placée autour de 35 secondes, la couche d'oxyde est constituée à 95 % de chrome avec un enrichissement de manganèse (~ 2 %) et de silicium (~ 1 %) côté externe de la couche. Dans le volume de la couche, la présence de titane (~ 2 %) et d'aluminium (~ 0,5 %) est retrouvée. La normalisation des signaux SDL permet d'expliquer le « creux » visible après 10 secondes d'abrasion sur les profils du chrome, du titane et du manganèse puisqu'il est dû à une « bosse » en nickel. L'interface métal/oxyde est marquée par un pic d'aluminium (~ 5 %) et de silicium (~ 0,6 %) alors que la sous-couche est caractérisée par l'oxydation interne d'aluminium.

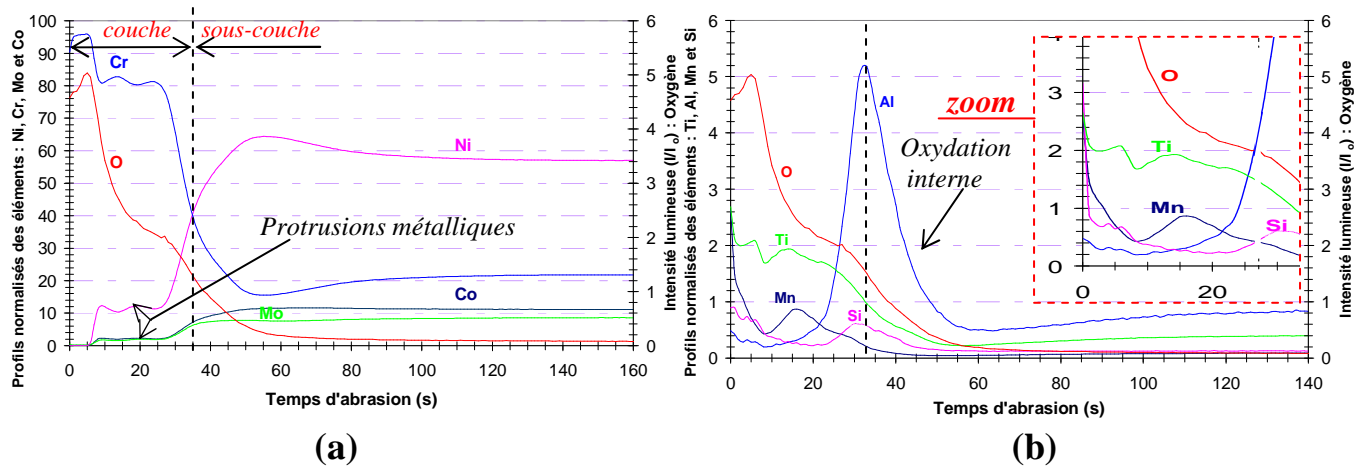


Figure 41 : Profils SDL normalisés des éléments : (a) Ni, Cr, Mo, Co et (b) Al, Ti, Mn, Si de l'Inconel 617 et de l'oxygène obtenus après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 21  $\mu$ bar de  $H_2O$ , 130  $\mu$ bar de  $H_2$  et 15  $\mu$ bar de  $CO$ .

Enfin, nous notons que l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau influence aussi la teneur massique du chrome à l'interface métal/oxyde qui passe de 17 % à 15,5 % d'après l'analyse SDL (figure 42). Cette tendance a été confirmée par un pointé EDS effectuée à l'interface métal/oxyde qui a indiqué 18 % de chrome sous 4  $\mu$ bar de vapeur d'eau et 16 % de chrome sous 21  $\mu$ bar de vapeur d'eau. La différence de concentration massique du chrome en sous-couche s'explique par une oxydation plus importante du chrome à la surface comme l'attestent les différentes épaisseurs des couches d'oxydes à base de chrome (0,3  $\mu$ m sous 4  $\mu$ bar de vapeur d'eau et 0,45  $\mu$ m sous 21  $\mu$ bar de vapeur d'eau).

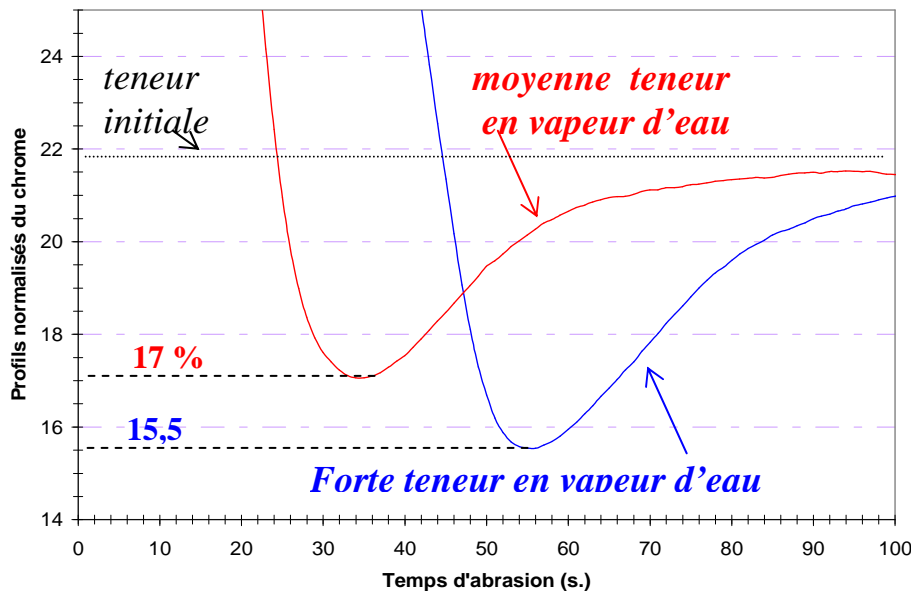


Figure 42 : Evolution de la teneur massique du chrome à l'interface métal/oxyde en fonction de la teneur en vapeur d'eau.

#### Résumé :

L'examen de la couche d'oxyde et de la sous-couche de l'Inconel 617 sous une forte teneur en vapeur d'eau reste dans l'ensemble similaire à celui réalisé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau. Nous retiendrons juste une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde engendrant une diminution de la concentration massique du chrome à l'interface métal/oxyde.

### III.1.3 Influence de la pression partielle en monoxyde de carbone

Le bilan massique dressé sous une atmosphère d'hélium impur contenant 4  $\mu\text{bar}$  de vapeur d'eau, 130  $\mu\text{bar}$  d'hydrogène et 14  $\mu\text{bar}$  de monoxyde de carbone a montré que la consommation de monoxyde de carbone ne participait qu'à 8 % sur le gain de masse total de l'Inconel 617. A pression partielle de monoxyde de carbone identique mais cette fois-ci sous une atmosphère d'hélium impur contenant une forte teneur en vapeur d'eau, le monoxyde de carbone n'est plus consommé. Ces résultats conduisent tout naturellement à étudier l'influence de la pression partielle en monoxyde de carbone sur l'oxydation de l'Inconel 617 sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau dans un premier temps puis en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau dans un second temps.

#### III.1.3.1 Résultats relatifs à différentes pressions partielles en monoxyde de carbone

Sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau, les consommations de monoxyde de carbone obtenues avec des pressions partielles en monoxyde de carbone de 7  $\mu\text{bar}$ , 14  $\mu\text{bar}$ , 28  $\mu\text{bar}$  et 60  $\mu\text{bar}$  sont présentées à la figure 43. Nous avons fait le choix de présenter uniquement la consommation de monoxyde de carbone puisque les productions d'hydrogène ainsi que les prises de masse ne présentent pas de variations significatives d'un essai à un autre. Lorsque la pression partielle en monoxyde de carbone dans l'atmosphère d'hélium impur augmente, la consommation maximale de monoxyde de carbone définie au point B augmente aussi. Ensuite, la consommation diminue progressivement pour tendre vers zéro excepté avec une pression partielle de 60  $\mu\text{bar}$  puisque après 13 heures à 850°C nous assistons à une nouvelle consommation.

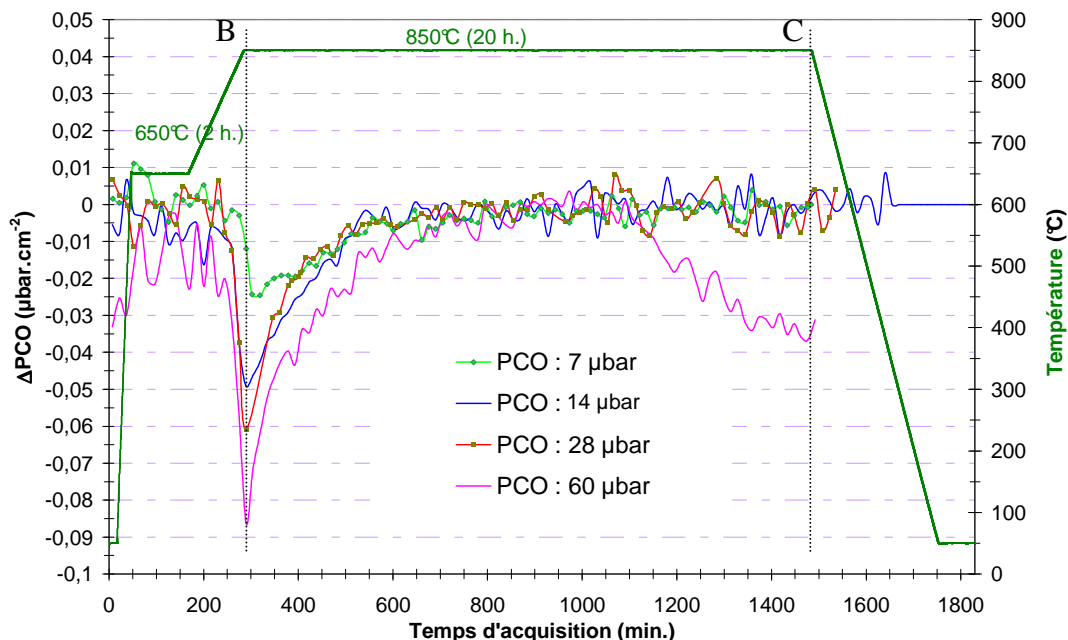


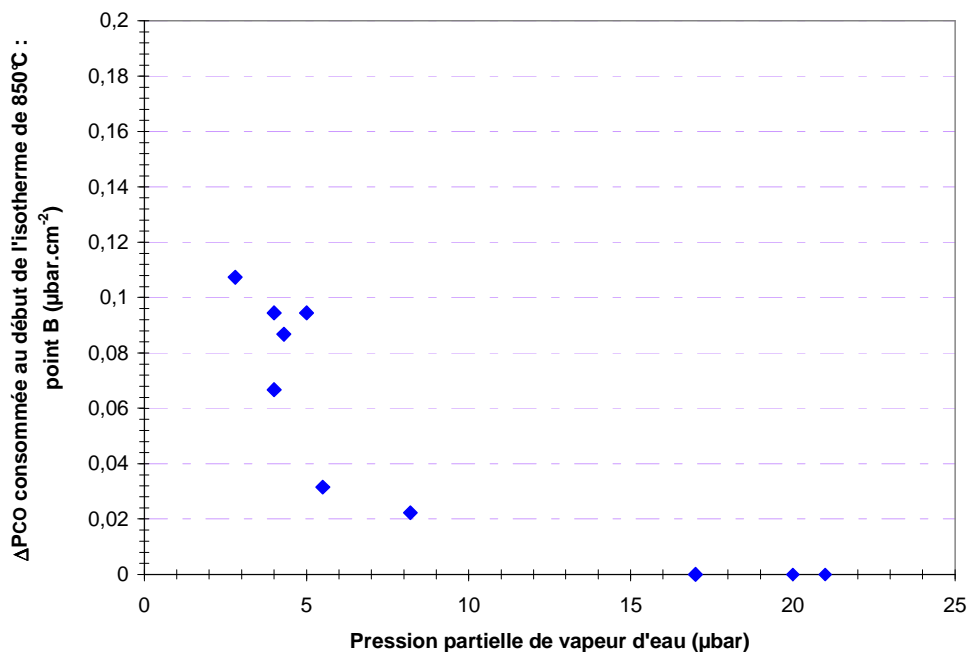
Figure 43 : Evolution de la consommation maximale de monoxyde de carbone pour différentes pressions partielles en monoxyde de carbone de 7, 14, 28 et 60  $\mu\text{bar}$  au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau (~ 5  $\mu\text{bar}$ ) et de 130  $\mu\text{bar}$  d'hydrogène.

A moyenne pression partielle en vapeur d'eau, les quatre pressions partielles de monoxyde de carbone de 7  $\mu\text{bar}$ , 14  $\mu\text{bar}$ , 28  $\mu\text{bar}$  et de 60  $\mu\text{bar}$  participent respectivement à 3 %, 8 %, 8,5 %

et 11 % de la prise de masse finale de l'Inconel 617. Même pour une pression partielle en monoxyde de carbone 12 fois supérieure à la pression partielle en vapeur d'eau, la consommation de monoxyde de carbone reste un processus minoritaire sur une durée de 20 heures à 850°C. De plus, les observations MEB ne présentent aucune différence tout comme les analyses SDL par rapport aux résultats présentés avec une pression partielle en monoxyde de carbone de 14  $\mu\text{bar}$  (voir paragraphe III.1).

### III.1.3.2 Résultats relatifs à l'effet de la pression partielle en vapeur d'eau

Lorsque la pression partielle en monoxyde de carbone est fixée à  $15 \mu\text{bar} \pm 1 \mu\text{bar}$ , la consommation maximale de monoxyde de carbone, définie au point caractéristique B, obtenue pour des pressions partielles en vapeur d'eau allant de 4  $\mu\text{bar}$  à 21  $\mu\text{bar}$  est montrée à la figure 44. Nous confirmons que la consommation de monoxyde de carbone diminue lorsque la pression partielle en vapeur d'eau augmente. La pression partielle de 17  $\mu\text{bar}$  en vapeur d'eau annihile la consommation du monoxyde de carbone.



**Figure 44 :** Evolution de la consommation maximale de monoxyde de carbone pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau comprises entre 2,8  $\mu\text{bar}$  et 21  $\mu\text{bar}$  au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 15  $\mu\text{bar}$  de monoxyde de carbone et de 130  $\mu\text{bar}$  d'hydrogène.

#### Résumé :

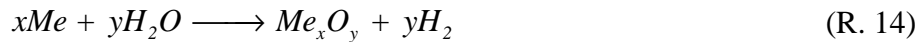
Les essais réalisés avec l'Inconel 617 à 850°C (20 h) montrent que la consommation du monoxyde de carbone reste un processus minoritaire face à la consommation de la vapeur d'eau même lorsque la pression partielle en monoxyde de carbone est 12 fois supérieure à la pression partielle en vapeur d'eau. De plus, la pression partielle en vapeur d'eau influe indirectement sur la consommation du monoxyde de carbone de sorte que celle-ci diminue lorsque la pression partielle en vapeur d'eau augmente.



### **III.1.4 Synthèse des résultats expérimentaux**

Cette partie a été consacrée à l'influence des impuretés gazeuses oxydantes contenues dans l'hélium impur à savoir la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone sur l'oxydation de l'Inconel 617 durant 20 heures à 850°C. L'ensemble des essais s'est déroulé à teneur d'hydrogène constante (130 µbar). De cette campagne d'essais, il en ressort que :

► Pour une teneur en monoxyde de carbone de 14 µbar et sous une moyenne teneur en vapeur d'eau, l'oxydation de l'Inconel 617 est gouvernée à 92 % par la vapeur d'eau suivant la réaction (R. 14) et à 8 % par le monoxyde de carbone suivant la réaction (R. 15).



avec *Me* un élément oxydable de l'Inconel 617.

La consommation du monoxyde de carbone n'est observée qu'au début de la programmation thermique puisque au cours de l'isotherme à 850°C elle tend à disparaître. De plus, elle reste minoritaire face à l'oxydation par la vapeur d'eau pour une teneur en monoxyde de carbone 12 fois plus élevée que celle en vapeur d'eau. Il faut également noter l'effet de la vapeur d'eau sur la réaction (R. 15) puisque l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau diminue la consommation de monoxyde de carbone jusqu'à l'annihiler.

► La croissance de la couche d'oxyde, principalement due à la consommation de la vapeur d'eau est externe. Le passage d'une moyenne à une forte teneur en vapeur d'eau induit une augmentation de l'épaisseur de la couche, qui passe de 300 nm à 450 nm, avec toutefois une épaisseur plus importante à l'aplomb des joints de grains. La couche d'oxyde a la particularité de présenter des protrusions d'oxyde réparties de façon quasi homogène à la surface de la couche. L'origine de ces protrusions d'oxyde est la conséquence d'une déformation de la couche d'oxyde due à la présence de protrusions métalliques à l'interface métal/oxyde.

A la surface de la couche, les protrusions d'oxyde ainsi que l'oxyde à l'aplomb des joints de grains présentent une porosité à l'échelle de la centaine de nanomètre lui conférant une structure de type « mousse ». Quant à l'oxyde à l'aplomb des grains, sa morphologie passe d'une morphologie facettée à un aspect « mousse » en fonction de la teneur en vapeur d'eau. Il faut cependant signaler que le qualificatif « mousse » n'est seulement valable pour décrire l'extrême surface de la couche d'oxyde puisque les observations en coupe transverse ont révélé une couche d'oxyde plutôt compacte à l'échelle du MEB.

► La couche d'oxyde est à base de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) enrichie du côté externe par de faibles teneurs de silicium et de manganèse (sous la forme de MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> d'après la DRX à angle rasant). Remarquons que lors de la revue des connaissances, le manganèse n'a jamais été mentionné comme faisant parti de la composition de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 alors que celui-ci diffuse plus rapidement que le chrome à travers la chromine [83-85]. Enfin, le volume de la couche d'oxyde est enrichi par du titane et par de faibles teneurs en aluminium. L'oxyde à l'aplomb des joints de grains se distingue du reste de la composition de la couche d'oxyde par une présence plus marquée de titane. Les profils SDL similaires du titane et du chrome dans la couche d'oxyde suggèrent que le titane peut être en insertion dans la chromine [42, 81] ou encore lié avec le chrome à travers une structure spinelle CrTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [82], mais la DRX ne l'a pas mise en évidence.

La composition de la couche d'oxyde semble évoluer légèrement avec la teneur en vapeur d'eau. L'analyse EDS a permis de révéler que l'augmentation de la vapeur d'eau a eu comme effet d'augmenter légèrement la teneur en manganèse (de 2 % à 4 % en masse dans l'oxyde à l'aplomb des grains) et en titane (de 4 % à 7 % dans l'oxyde à l'aplomb des grains et de 9 % à 12 % dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains). Quant à la teneur massique en silicium et en aluminium, révélée uniquement par l'analyse SDL, elle reste inférieure à 1 %.

► L'interface métal/oxyde se caractérise par la présence de particules d'oxyde d'aluminium et de silicium. En sous-couche, nous observons d'une part, des cavités dont la taille semble croître avec la teneur en vapeur d'eau et d'autre part, une oxydation interne d'aluminium sous forme de veines dont la population augmente avec la teneur en vapeur d'eau mais dont la profondeur affectée reste quasi identique (4 µm).

Les principaux résultats liés à l'influence de la vapeur d'eau lors d'un essai de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617 sont regroupés ci-dessous :

		Effet de PH <sub>2</sub> O	Conséquence du passage à une moyenne vers une forte PH <sub>2</sub> O
<b>gaz</b>	CO	OUI	Consommation de CO annihilée
<b>Couche d'oxyde</b>	Epaisseur	OUI	de 300 à 450 nm
	Composition	OUI	[Ti] et [Mn] augmentent légèrement
	Morphologie	OUI	Oxyde à l'aplomb des grains passe d'une morphologie facettée à un aspect « mousse »
<b>Sous-couche</b>	Cavités	OUI	Augmentation de la taille
	Oxydation interne	OUI	Augmentation de la population des veines
	Teneur en chrome	OUI	[Cr] diminue (de 17% à 15,5% d'après SDL et de 18 % à 16% d'après pointés EDS)

Figure 45 : Résumé des principaux résultats liés à l'influence de la vapeur d'eau lors du passage de 4 µbar vers 21 µbar lors d'un essai de 20 heures à 850°C avec l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium impur composée de 15 ± 1 µbar monoxyde de carbone et de 130 µbar d'hydrogène.

## III.2 Effet de Al et de Al-Ti sur l'oxydation de l'alliage à base de NiCrMoC

L'étude précédente a montré que l'aluminium et le titane étaient oxydés. Pour évaluer leur influence dans les mécanismes d'oxydation de l'Inconel 617 nous allons mener une étude à partir d'alliages modèles à base de NiCrMoC où l'influence de l'aluminium sera analysée via les compositions NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al et où l'influence de la synergie aluminium – titane sera étudiée à partir de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti. Bien que nous ayons montré précédemment que la vapeur d'eau influe sur l'oxydation de l'Inconel 617, nous avons choisi, dans le cadre de cette étude, de nous appuyer sur une composition d'atmosphère unique. Elle sera composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, de 130 µbar d'hydrogène et de 15 µbar de monoxyde de carbone ce qui permettra d'effectuer des comparaisons avec les résultats expérimentaux obtenus avec l'Inconel 617. La programmation thermique de 20 heures à 850°C est reconduite. Les résultats sont présentés selon la démarche d'expertise présentée précédemment et selon la séquence suivante : NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti [86].



### III.2.1 Résultat de l'oxydation de l'alliage NiCrMoC

#### III.2.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.

A la figure 46 sont présentées les analyses par thermogravimétrie et par CPG obtenues lors d'un essai avec l'alliage NiCrMoC testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (6  $\mu$ bar). L'allure des variations de la prise de masse et de l'hydrogène sont peu différentes de celle enregistrée avec l'Inconel 617 bien que le gain de masse final et l'intensité du dégagement d'hydrogène au point B soient environ trois fois plus importants par rapport à l'Inconel 617. En revanche, l'évolution de la variation de la consommation du monoxyde de carbone présente quelques différences. Au point B, contrairement à l'alliage 617, l'évolution de la variation de monoxyde de carbone ne passe plus par une consommation mais par une légère production. Passé ce point, la consommation de monoxyde de carbone, bien que faible, reste constante jusqu'à la fin du palier thermique à 850°C.

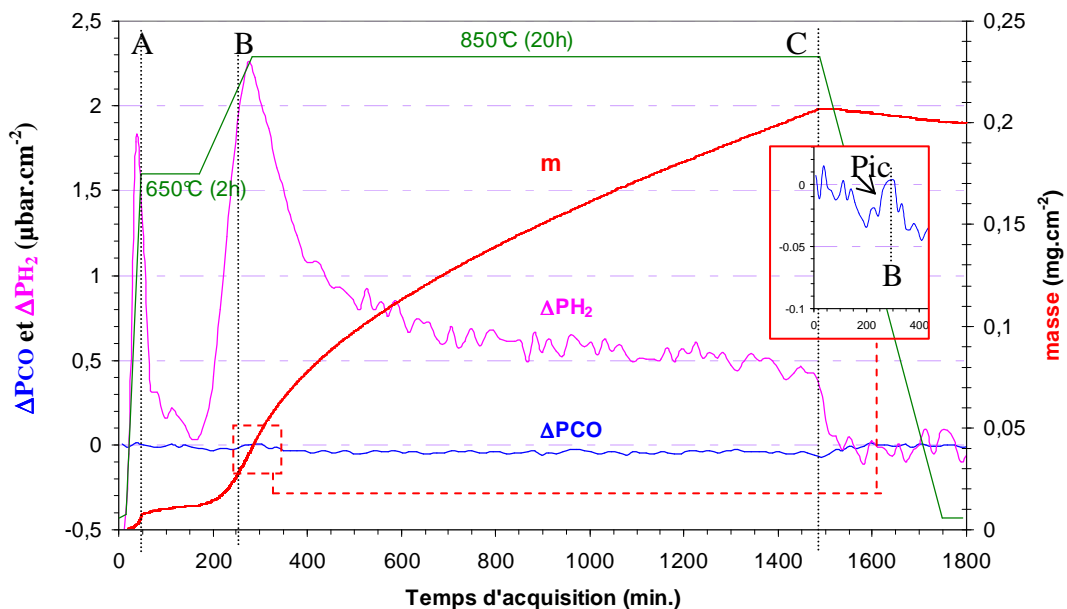


Figure 46 : Variations des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'alliage modèle NiCrMoC sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6  $\mu$ bar de H<sub>2</sub>O, 134  $\mu$ bar de H<sub>2</sub> et 13  $\mu$ bar de CO.

#### Résumé :

La prise de masse de l'alliage modèle NiCrMoC est trois fois plus importante que celle de l'Inconel 617 et elle s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène (donc d'une consommation de vapeur d'eau) proportionnellement plus forte. Puis, une consommation de monoxyde de carbone s'opère avec une vitesse quasi constante durant l'isotherme à 850°C.

#### III.2.1.2 Bilan massique

Le bilan de matière effectué à partir des consommations de gaz indique que la masse de chromine est due à 87 % à l'oxydation par la vapeur d'eau et le restant à la réaction avec le

monoxyde de carbone. Nous noterons qu'avec cet alliage modèle, la masse de carbone « déposé » est quatre fois plus importante que dans le cas de l'Inconel 617.

	masse expérimentale	masse calculée $m(\text{CO})_{\text{CO}} + m(\text{O})_{\text{H}_2}$	$m(\text{C})_{\text{CO}}$	$m(\text{O})_{\text{CO}}$ (Eq. 9)	$m(\text{O})_{\text{H}_2}$
mg.cm <sup>-2</sup>	20,73.10 <sup>-2</sup>	20,7.10 <sup>-2</sup>	0,8.10 <sup>-2</sup>	1,9.10 <sup>-2</sup>	18.10 <sup>-2</sup>
%	-	100	3,9	9	87

Tableau 15 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(\text{CO})_{\text{CO}}$ ) et en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau ( $m(\text{O})_{\text{H}_2}$ ), au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'alliage modèle NiCrMoC sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 134 µbar de H<sub>2</sub> et 13 µbar de CO.

### III.2.1.3 Observations de surface

A la surface de l'alliage NiCrMoC (figure 47) nous observons une couche d'oxyde avec une morphologie de type « mousse » (Zone A) ne présentant pas de protrusions d'oxyde. Par contre, de nombreuses cavités dont certaines débouchent sur une microstructure constituée de grains de petites tailles (de l'ordre de la centaine de nanomètres). Cette microstructure ne peut pas représenter la microstructure de l'alliage modèle puisque la taille de ses grains est largement supérieure à la centaine de nanomètres (voir paragraphe II.1.2). Il semblerait donc que le film d'oxyde soit constitué d'une première couche formée de petites cristallites et d'une seconde couche caractérisée par la morphologie de type « mousse ». L'oxydation préférentielle au niveau des joints de grains (Zone C) est à nouveau observée. Comme attendu, la couche d'oxyde est constituée exclusivement de chrome et d'oxygène.

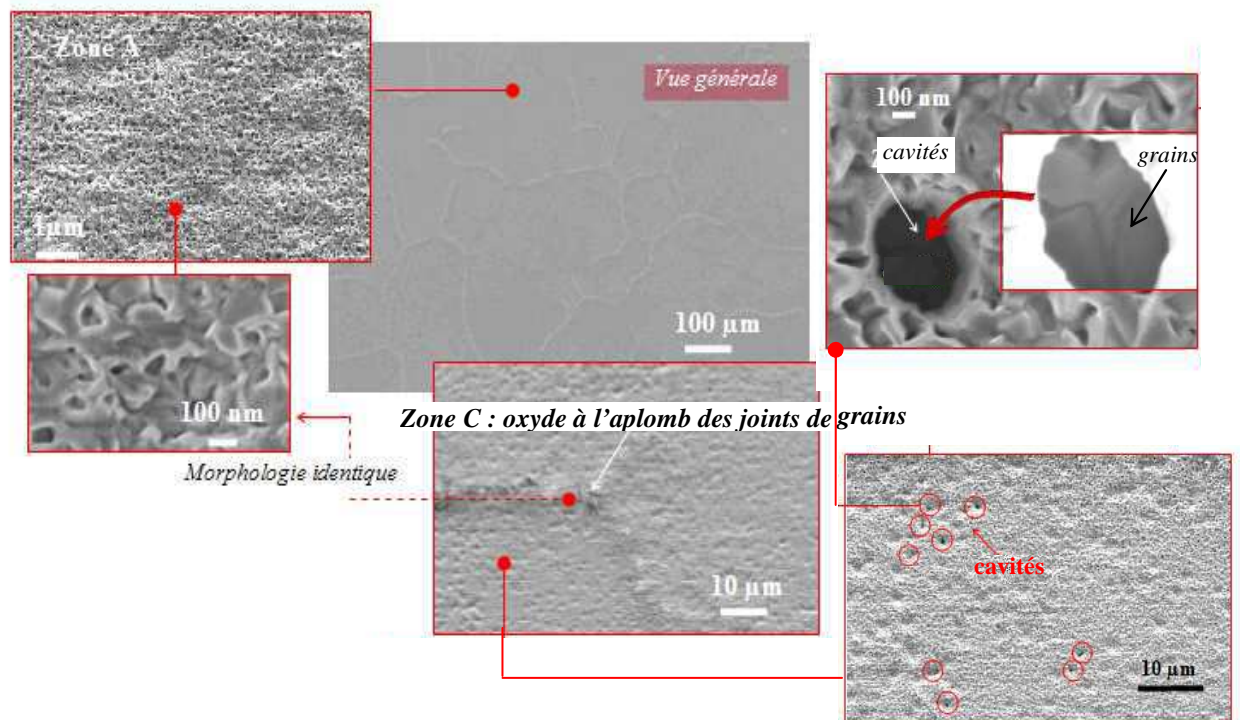


Figure 47 : Observations de la surface de l'alliage modèle NiCrMoC après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 134 µbar de H<sub>2</sub> et 13 µbar de CO.

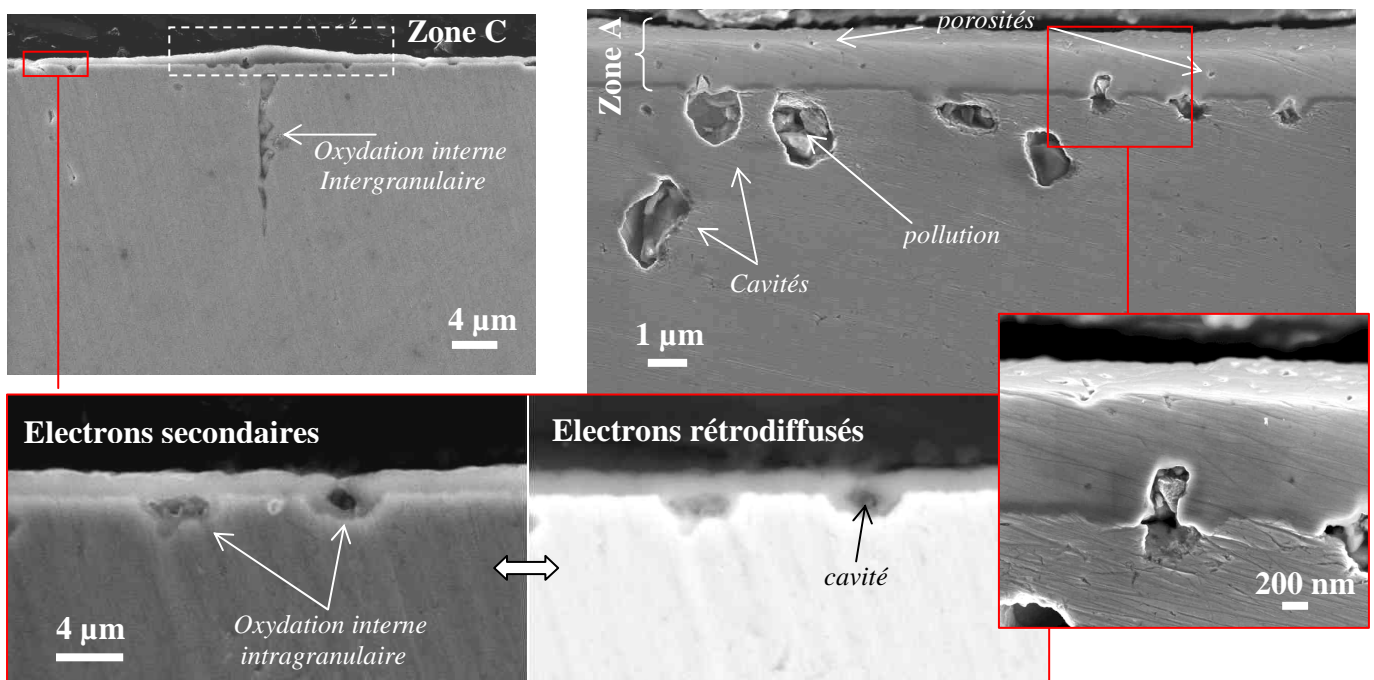
**Résumé :**

A la surface de l'alliage NiCrMoC la couche d'oxyde a une morphologie de type « mousse » et elle n'est plus caractérisée par la présence de protrusions d'oxyde comme nous avons pu l'observer avec l'Inconel 617 mais par des cavités dont certaines sembleraient déboucher sur un oxyde constitué de petites cristallites. Cette observation conduirait, peut-être, à envisager une couche d'oxyde duplex.

III.2.1.4 Analyse en profondeur

L'examen microscopique de la coupe transverse de l'alliage NiCrMoC (figure 48) montre une couche d'épaisseur moyenne de 1,1  $\mu\text{m}$  (Zone A) avec un oxyde à l'aplomb des joints de grains d'épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  (Zone C). Les cavités observées dans la couche d'oxyde n'ont pas été retrouvées sur la coupe transverse.

La sous-couche est caractérisée par de nombreuses cavités qui ne sont pour la plupart pas reliées à la couche d'oxyde ce qui semble indiquer une diffusion de lacunes dans le substrat métallique. Les petits grains qui apparaissent à l'intérieur de certaines de ces cavités n'ont pu être analysés et doivent, sans doute, être des particules issues du polissage mécanique. La sous-couche est également caractérisée par une oxydation interne du chrome localisée en intragranulaire (~ 100 nm) présentant pour la plupart une cavité au centre comme le montre la photo en électrons rétrodiffusés et en intergranulaire s'étendant sur une dizaine de micromètres de profondeur.



**Figure 48 :** Observations de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 134  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 13  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

**Résumé :**

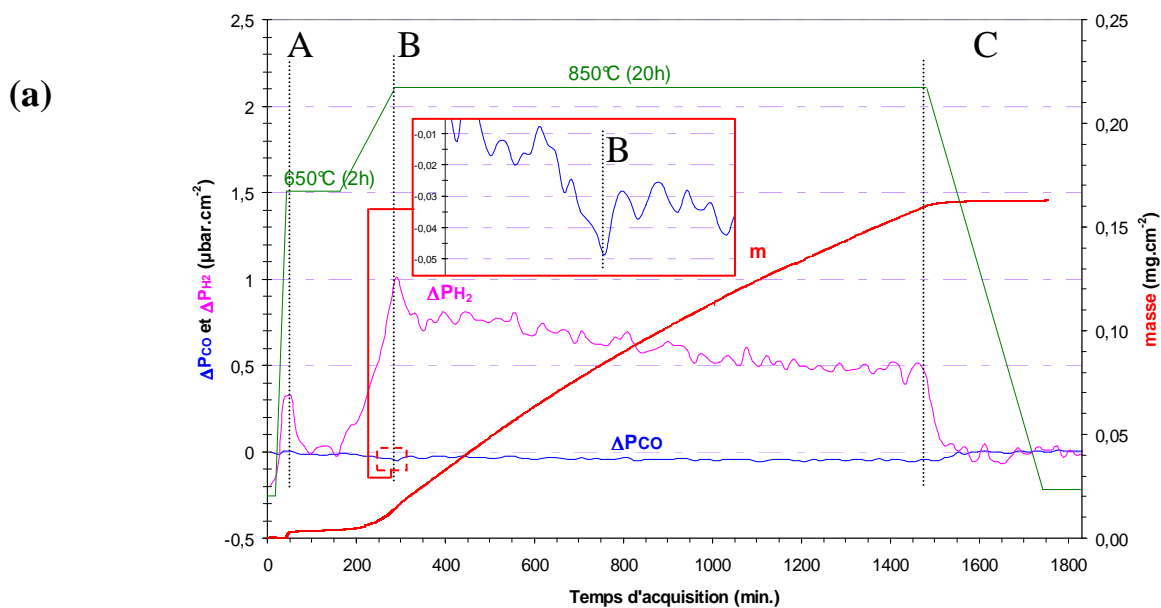
La coupe transverse de l'alliage NiCrMoC montre une épaisseur de couche de chromine de 1,1  $\mu\text{m}$ , des cavités dans le métal sous-jacent et une oxydation interne intergranulaire affectant une profondeur de l'ordre de la dizaine de micromètres.

### III.2.2 Résultat sur l'oxydation des alliages NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al

#### III.2.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG

Sous une pression partielle de 6,5  $\mu\text{bar}$  en vapeur d'eau, l'ajout de 1 % en masse d'aluminium dans l'alliage NiCrMoC (figure 49-a) se traduit par une diminution de la production d'hydrogène au point B et du gain de masse final. De plus, la variation de la pression partielle en monoxyde de carbone évolue uniquement au point B puisqu' à ce point correspond à nouveau une consommation.

Sous une teneur de 6  $\mu\text{bar}$  en vapeur d'eau, le passage de 1 % à 2 % en masse d'aluminium (figure 49-b) provoque une légère augmentation du gain de masse final et augmente surtout la consommation de monoxyde de carbone entre les points B et C qui s'effectue toujours avec une vitesse quasi constante.



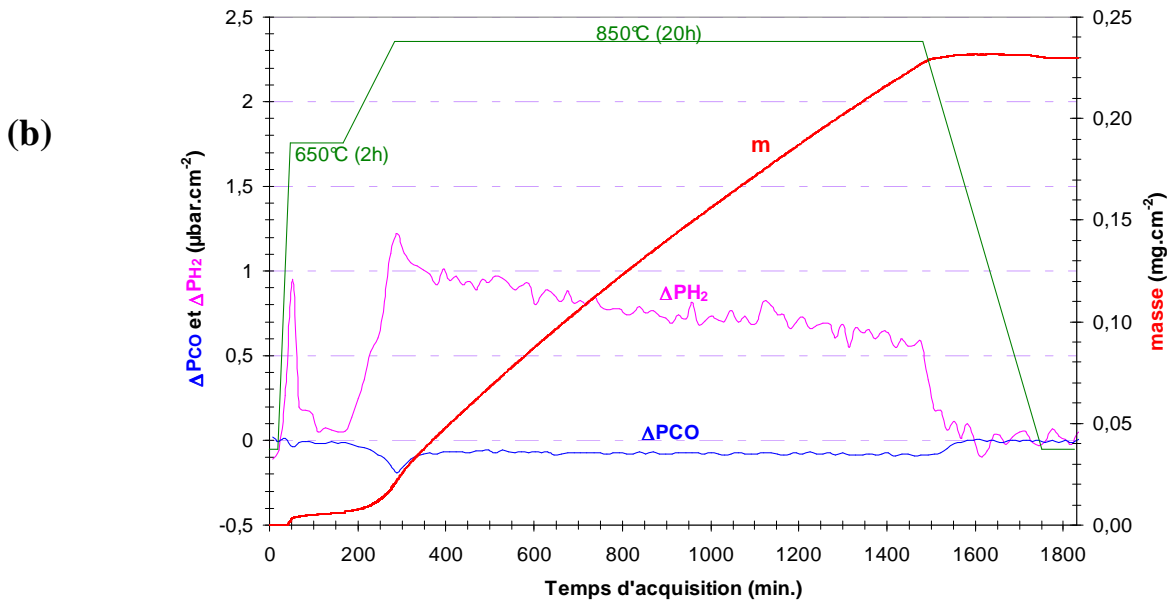


Figure 49 : Variations des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'alliage modèle : (a) NiCrMoC-1Al sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6,5 μbar de H<sub>2</sub>O, 134 μbar de H<sub>2</sub> et 14 μbar de CO et (b) NiCrMoC-2Al sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 μbar de H<sub>2</sub>O, 139 μbar de H<sub>2</sub> et 14 μbar de CO.

#### Résumé :

L'ajout d'aluminium à la hauteur de 1 % dans l'alliage modèle NiCrMoC diminue la prise de masse par rapport à ce dernier ce qui n'est plus le cas avec l'ajout de 2 % d'aluminium. De plus, La présence d'aluminium favorise la consommation du monoxyde de carbone qui s'établit suivant un régime à vitesse constante sur le palier à 850°C (entre les points B et C).

#### III.2.2.2 Bilan massique

Le bilan massique effectué sur les alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al (tableau 16) montre une consommation de monoxyde de carbone qui augmente avec la teneur en aluminium (la masse de carbone passe de  $0,82.10^{-2}$  mg.cm<sup>-2</sup> à  $1,53.10^{-2}$  mg.cm<sup>-2</sup>) ce qui implique une diminution de la participation de la vapeur d'eau dans les processus d'oxydation (de 88 % à 84 %). Par comparaison avec l'Inconel 617, l'apport de carbone est environ 15 fois plus important avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al.

	masse expérimentale	masse calculée $m(CO)_{CO} + m(O)_{H_2}$	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$
<b>NiCrMoC-1Al</b>					
mg.cm <sup>-2</sup>	$16,25.10^{-2}$	$15,75.10^{-2}$	$0,82.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	$13,80.10^{-2}$
%	-	100	5,2	7	87,8
<b>NiCrMoC-2Al</b>					
mg.cm <sup>-2</sup>	$23,22.10^{-2}$	$23,18.10^{-2}$	$1,53.10^{-2}$	$2,04.10^{-2}$	$19,6.10^{-2}$
%	-	100	6,6	8,8	84,6

Tableau 16 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ) et en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ), au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec les alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al sous l'atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.



### III.2.2.3 Observations de surface

Les morphologies des surfaces des alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al étant similaires, seul l'examen microscopique de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al est présenté à la figure 50. La couche d'oxyde présente des similitudes avec celle de l'Inconel 617 puisque l'oxyde à l'aplomb des grains est constitué d'une part, de cristallites (Zone A) et d'autre part, de protrusions d'oxyde (Zone B) agglomérées et caractérisées par une morphologie de type « mousse ». Cette morphologie est retrouvée au niveau de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C) où nous observons des boursouflures d'oxyde. La vue inclinée illustre les différents points mentionnés.

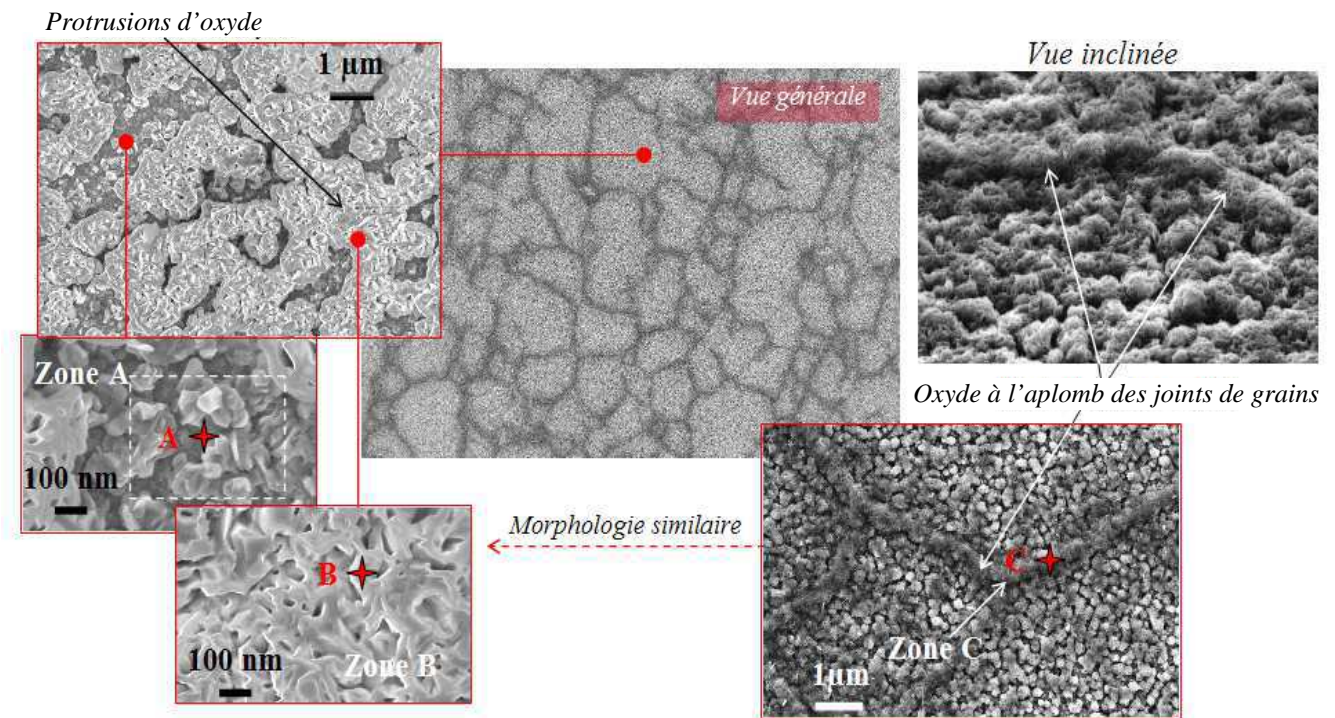


Figure 50 : Vues de surface de l'alliage NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 139 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Les pointés EDS effectués dans les Zones A, B et C (tableau 17) indiquent que la couche d'oxyde est à base de chrome. La présence d'aluminium, détecté principalement dans la Zone A, est appelée à être confirmée par l'analyse de la coupe transverse de la couche d'oxyde puisque son origine peut provenir éventuellement d'une oxydation interne.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al
A	20	52,35	12,59	19,64	8,96	1,12	5,34
	5	46,2	15,23	26,96	5,27	1,78	4,56
B	20	34,54	27,78	28,82	4,67	1,32	2,87
	5	1,09	59,14	35,79	0,1	1,94	1,94
C	20	28,79	31,36	32,9	3,47	1,27	2,21
	5	0	58,53	39,73	0	1,74	0

Tableau 17 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), la Zone B (protrusions d'oxyde) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) dans la couche de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 139 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

**Résumé :**

La morphologie de la couche d'oxyde des alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al ressemble à celle de l'Inconel 617 puisque l'oxyde à l'aplomb des grains est formé de petites cristallites et de protrusions d'oxyde. L'oxyde à l'aplomb des joints de grains est caractérisé par des boursouffures d'oxyde. La morphologie de type « mousse » est retrouvée pour les protrusions d'oxyde et pour l'oxyde à l'aplomb des joints de grains.

#### III.2.2.4 Analyse en profondeur

L'observation de la coupe transverse des alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al (figure 51) accompagnée des résultats des pointés EDS (tableau 18) et de la SDL (figure 52) mènent aux interprétations suivantes :

- l'épaisseur de la couche d'oxyde dans la zone A est difficilement mesurable sur la figure 51-b ce qui laisse pressentir une épaisseur de couche très faible. En dehors de la Zone A, l'épaisseur de la couche d'oxyde (Zone B) varie selon la composition de l'alliage. Nous notons une épaisseur moyenne de 0,8  $\mu\text{m}$  sur l'alliage à 1 % en masse d'aluminium (figure 51-a) et de 0,65  $\mu\text{m}$  sur l'alliage à 2 % en masse d'aluminium. Quant à l'épaisseur de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C, non illustrée à la figure 51) elle est estimée à 1  $\mu\text{m}$  et à 0,8  $\mu\text{m}$  pour les alliages 1% Al et 2 % Al.

- les pointés EDS réalisés dans la Zone B de la couche d'oxyde de l'alliage modèle à 1 % et 2 % d'aluminium indiquent que la couche d'oxyde est exclusivement de chrome alors que l'analyse SDL révèle une faible quantité d'aluminium présente dans tout le volume de la couche.

- l'étude des alliages modèles à base de NiCrMoC avec et sans aluminium permet de mettre en exergue le rôle de l'aluminium sur la morphologie de l'interface métal/oxyde. Les protrusions métalliques sont observées uniquement quand l'aluminium est présent dans la composition de l'alliage. L'origine des protrusions métalliques est certainement due à des contraintes de compression [87] liées à la formation d'alumine en sous-couche et rejoint ainsi l'observation de Shida faite sur la déformation des interfaces métal/oxyde dans le cas d'une oxydation interne uniforme (voir chapitre I).

La présence d'aluminium conduit à la formation de particules d'alumine à l'interface métal/oxyde (révélées par l'analyse SDL) et à une oxydation interne sous la forme de veines. L'augmentation de la teneur en aluminium a tendance à augmenter la population des veines sans pour autant augmenter la profondeur de pénétration qui a été estimée entre 2  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  pour les deux alliages modèles. Nous ajoutons qu'avec une teneur de 2 % d'aluminium, des petits nodules d'oxyde interne se forment le long de l'interface métal/oxyde.

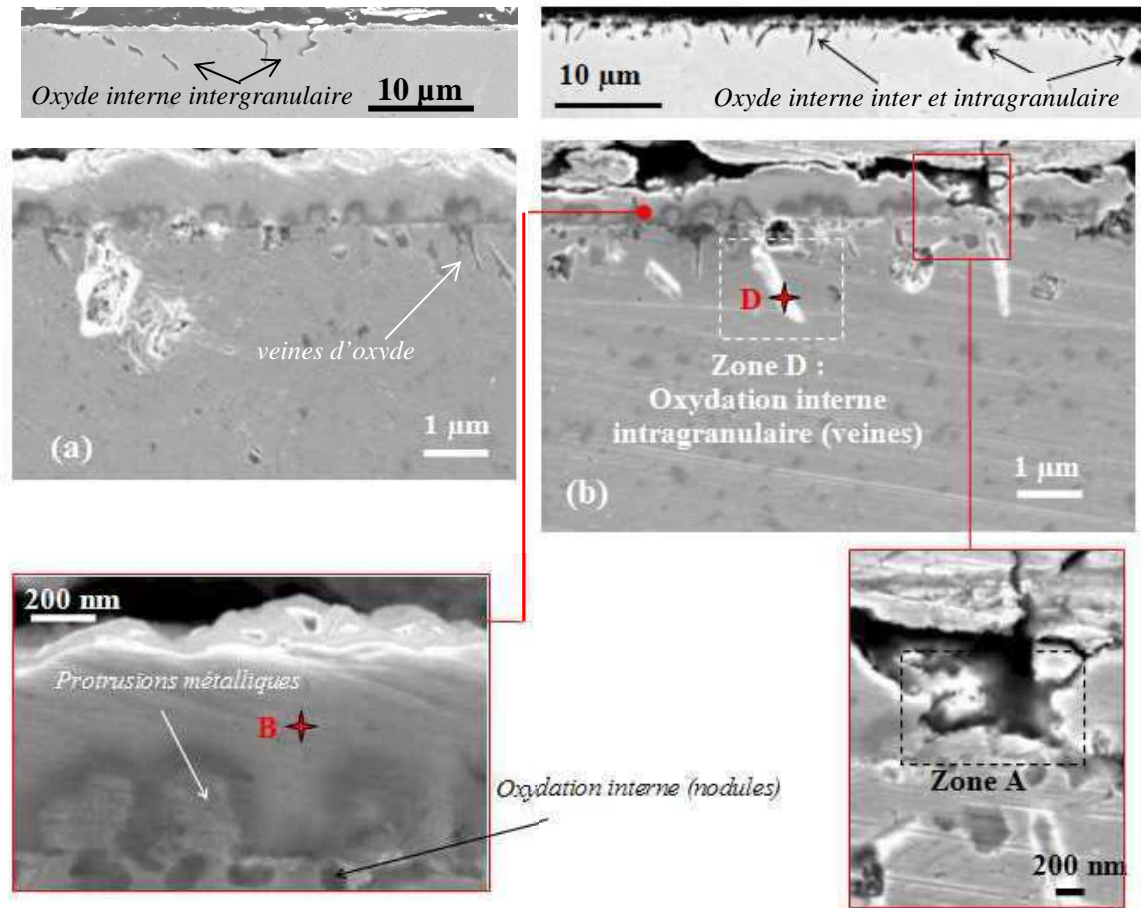


Figure 51 : Observations de la coupe transverse de l'alliage modèle : (a) NiCrMoC-1Al à l'atmosphère d'hélium impur composée de 6,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 134 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO et (b) NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 139 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al
B	5	0	57,12	41,45	0	1,43	0
D	5	17,8	8,57	31,78	2,32	0,89	38,64

Tableau 18 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV dans la Zone B (protrusions d'oxyde) et la Zone D (oxydation interne) de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 139 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

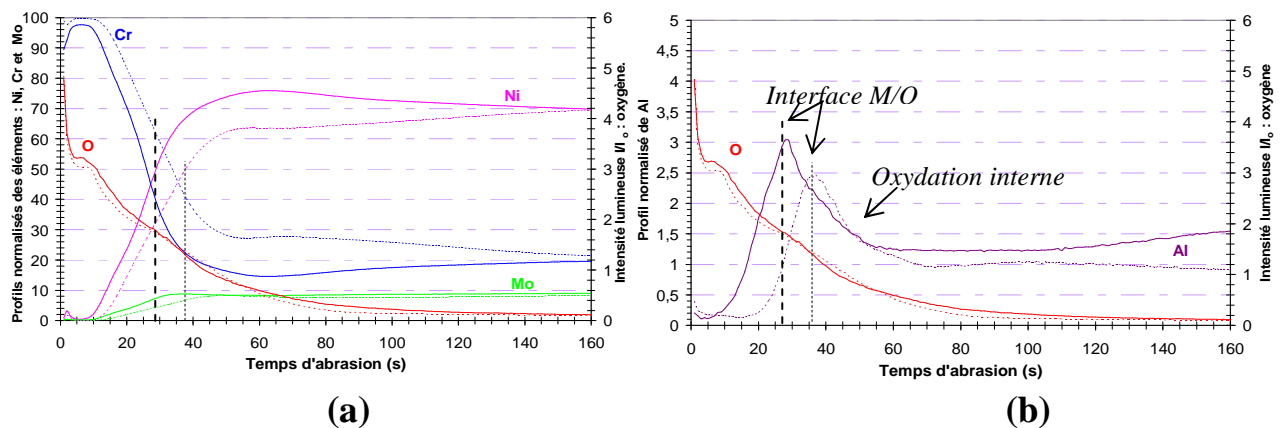


Figure 52 : Profils SDL normalisés des éléments : (a) Ni, Cr, Mo et (b) Al de l'alliage modèle NiCrMoC-1Al (trait discontinu) et de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al (trait continu) et de l'oxygène obtenus après un essai de 850°C (20 h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.



**Résumé :**

La coupe transverse des alliages NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al révèle une influence de l'aluminium sur l'épaisseur de la couche d'oxyde puisque celle-ci diminue lorsque la teneur d'aluminium passe de 1 % à 2 %. Nous avons également relié la présence de protrusions métalliques présentes à l'interface métal/oxyde à la présence d'aluminium (oxydation interne).

### III.2.3 Résultat sur l'oxydation de l'alliage NiCrMoC-2Al-0,4Ti

#### III.2.3.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG

La figure 53 présente les résultats expérimentaux de la prise de masse et des analyses de gaz obtenus lors d'un essai réalisé à partir de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti testé sous 6  $\mu$ bar de vapeur d'eau. La présence de titane dans l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti diminue légèrement le gain de masse final puisque nous passons de 0,23  $\text{mg.cm}^{-2}$  à 0,19  $\text{mg.cm}^{-2}$ . Il faut remarquer aussi que la présence de titane modifie la variation de la consommation du monoxyde de carbone puisqu'elle est identique à celle enregistrée avec l'Inconel 617 c'est-à-dire juste une consommation transitoire avec un maximum observé en début d'isotherme à 850°C (au point B). L'absence de consommation du monoxyde de carbone tout au long du palier à 850°C devrait conduire *in fine* à une conclusion sur l'effet bénéfique du titane.

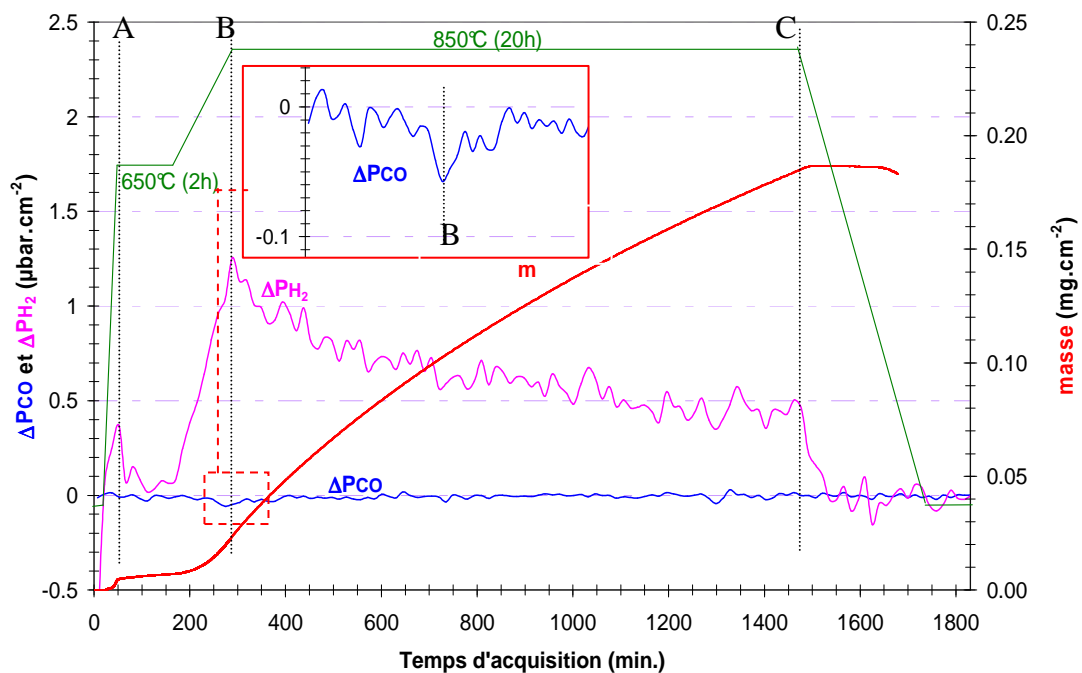


Figure 53 : Variations des impuretés gazeuses  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6  $\mu$ bar de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu$ bar de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu$ bar de  $\text{CO}$ .

**Résumé :**

L'ajout de titane à la hauteur de 0,4 % en masse dans l'alliage modèle NiCrMoC-2Al permet de diminuer légèrement le gain de masse final et d'obtenir une variation de consommation de monoxyde de carbone transitoire (analogue à celle de l'Inconel 617) par rapport à l'alliage modèle NiCrMoC-2Al.

### III.2.3.2 Bilan massique

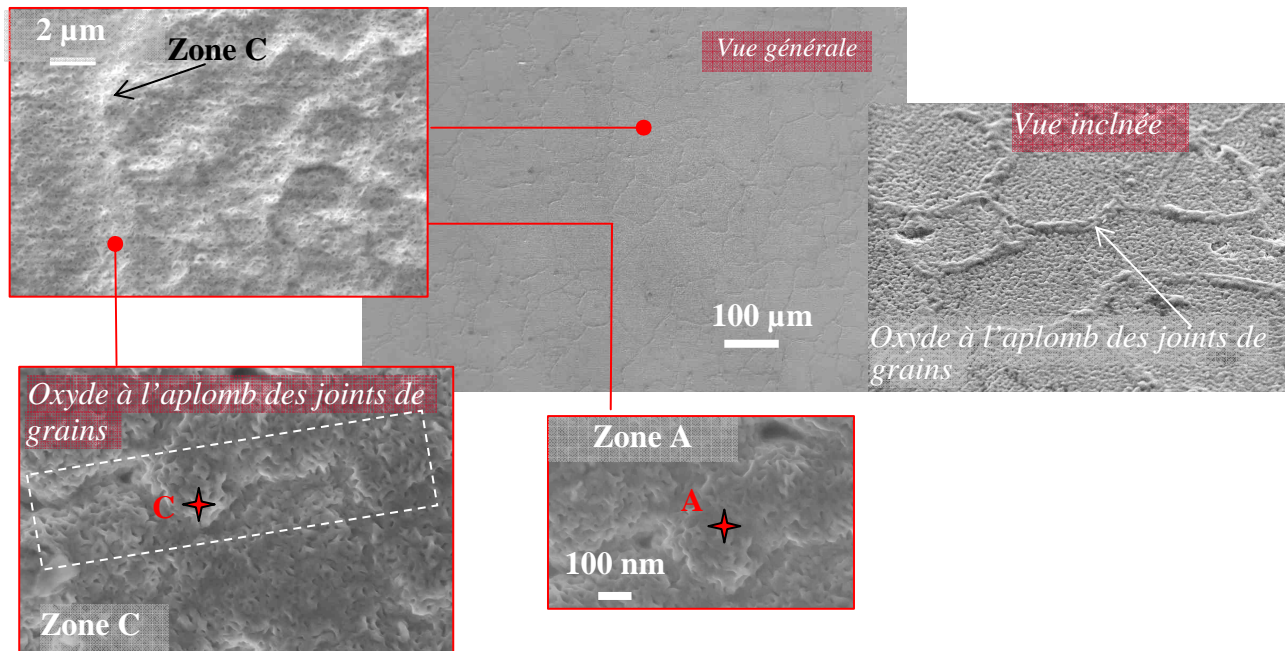
La comparaison entre les alliages modèles NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti permet de mettre en évidence l'effet du titane qui se résume par une diminution de la consommation du monoxyde de carbone : la masse de carbone est diminuée d'un facteur 6 (tableau 19). Il est intéressant de souligner que la masse de carbone apportée est identique à celle de l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau. Par contre, ce qui différencie l'alliage modèle à l'alliage 617, c'est la prise de masse qui est environ trois fois plus importante avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti.

	<i>masse expérimentale</i>	<i>masse calculée <math>m(CO)_{CO} + m(O)_{H_2}</math></i>	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$
mg.cm <sup>-2</sup>	18,65.10 <sup>-2</sup>	18,63.10 <sup>-2</sup>	0,23.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-2</sup>	18,10.10 <sup>-2</sup>
%	-	100	1,2	1,6	97,1

**Tableau 19 :** Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ) et en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ), au cours d'un essai à 850°C (20 h) avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 134 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

### III.2.3.3 Observations de surface

L'observation de la surface oxydée de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti (figure 54) apparaît légèrement ondulée (Zone A) et présentant toujours une oxydation privilégiée à l'aplomb des joints de grains (Zone C). La morphologie de l'oxyde est de type « mousse ».



**Figure 54 :** Vues de surface de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Les pointés EDS (tableau 20) effectués dans les Zones A et C montrent une couche formée de chrome avec la présence de titane (~ 4 %). Nous retrouvons comme pour l'Inconel 617 un fort enrichissement de titane au niveau de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (~ 7 %).

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al	Ti
A	20	16,86	53,76	20,90	1,94	1,73	0,70	4,11
	5	2,25	58,68	33,21	0,75	0,39	0,86	3,86
C	20	4,75	50,96	31,98	0,26	1,65	0,1	10,3
	5	1,12	59,68	30,27	0,12	0,64	0,28	7,89

**Tableau 20 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) dans la couche de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium composé de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.**

#### Résumé :

La couche d'oxyde de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti est à base de chrome avec des zones plus ou moins enrichies en titane : nous relevons une teneur en titane de 4 % environ dans l'oxyde à l'aplomb des grains et de 7 % environ dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains. Enfin, la morphologie de la couche est relativement homogène et de type « mousse ».

#### III.2.3.4 Analyses en profondeur

L'analyse de la coupe transverse de l'alliage NiCrMoC-2Al-0,4Ti (figure 55) révèle une couche d'oxyde d'épaisseur moyenne de 0,6 µm à l'aplomb des grains et de 0,8 µm à l'aplomb des joints de grains. L'ajout de titane se traduit par une légère diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde par rapport à l'alliage modèle NiCrMoC-2Al. D'autres effets peuvent être mentionnés comme par exemple, la présence de protrusions métalliques à l'interface métal/oxyde et la mise en évidence d'un film d'oxyde discontinu à l'interface métal/oxyde. Le cliché MEB en électrons rétrodiffusés (mode composition) indique un contraste similaire entre le film d'oxyde discontinu et l'oxyde interne d'aluminium ce qui conduit à penser que le film d'oxyde discontinu est de l'alumine. C'est le seul alliage modèle où nous discernons clairement un film discontinu d'alumine à l'interface métal/oxyde. Bien que ce film d'alumine ne soit pas continu comme dans le cas de l'alliage modèle Fe-21Cr-32Ni-2Al-0,4Ti (voir paragraphe I.3), l'addition de 0,4 % de titane dans l'alliage modèle contenant 2 % d'aluminium favorise la formation d'alumine à l'interface métal/oxyde. En sous-couche nous observons une profondeur de pénétration de l'oxydation interne (~ 1µm) diminuée par un facteur de 2 voire 3 par rapport à l'alliage modèle à NiCrMoC-2Al. Enfin, l'analyse EDS (tableau 21) confirme la présence de titane dans la couche d'oxyde.

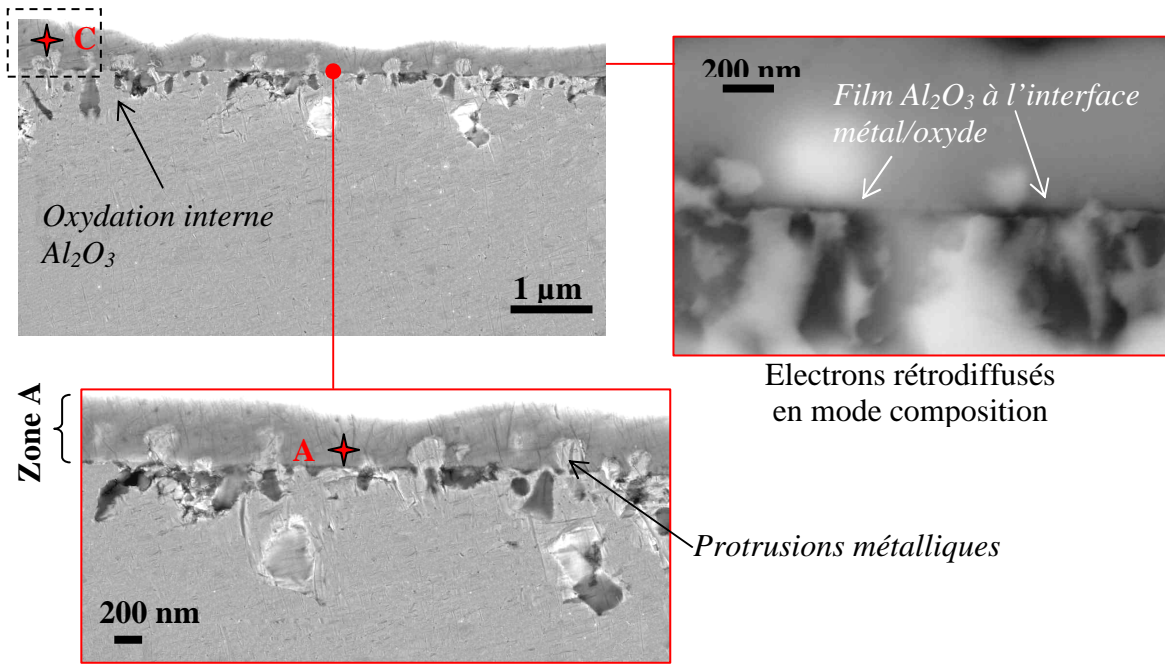


Figure 55 : Vues en coupe de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai de 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 μbar de H<sub>2</sub>O, 130 μbar de H<sub>2</sub> et 14 μbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al	Ti
A	5	5,66	60,74	26,89	0,78	1,45	0,30	4,18
C	5	1,89	55,89	32,57	0,23	1,1	0,16	8,16

Tableau 21 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de la couche de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6 μbar de H<sub>2</sub>O, 130 μbar de H<sub>2</sub> et 14 μbar de CO.

#### Résumé :

L'analyse de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti a permis de noter un effet bénéfique du titane puisqu'il diminue l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que la profondeur affectée par l'oxyde interne et favorise un film quasi continu d'alumine à l'interface métal/oxyde.

### III.2.4 Synthèse des résultats expérimentaux.

Ce second volet expérimental avait pour but de mettre en évidence l'influence de l'aluminium et du titane en étudiant les alliages modèles suivants NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti. Ces alliages modèles ont été testé sous une atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, de 130 μbar d'hydrogène et de 15 μbar de monoxyde de carbone durant 20 heures à 850°C.

- L'augmentation de la teneur d'aluminium dans l'alliage modèle NiCrMoC de 0 % à 2 % a permis de noter les évolutions suivantes :
  - la quantité de monoxyde de carbone consommée augmente. Il faut noter ici, que la consommation du monoxyde de carbone a lieu jusqu'à la fin du palier de température à 850°C mais reste un processus minoritaire face à l'oxydation ;
  - la masse de l'oxyde d'aluminium augmente ;
  - l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue ;
  - les protrusions métalliques observées à l'interface métal/oxyde sont dues à la présence d'aluminium.
- L'ajout de titane dans l'alliage modèle NiCrMoC-2Al a permis de modifier la variation de la consommation du monoxyde de carbone. En effet, nous observons une consommation transitoire sur le palier thermique de 20 heures à 850°C avec une consommation maximale correspondant au début du palier thermique (similaire à l'Inconel 617). Nous pouvons rajouter que l'épaisseur de la couche d'oxyde et la profondeur affectée par l'oxydation interne diminuent.
- L'analyse de la couche d'oxyde montre un oxyde de chrome qui est enrichi en titane (~ 5 %) quand celui est ajouté dans la composition de l'alliage. Excepté avec l'alliage modèle NiCrMoC, des particules d'alumines sont présentes à l'interface métal/oxyde (clairement observée avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti). A l'instar de l'Inconel 617, nous pouvons conclure que la croissance des couches d'oxyde est externe.

### **III.3 Interprétation de la consommation de monoxyde de carbone**

#### ***III.3.1 Rappel sur les paramètres influençant la consommation de monoxyde de carbone***

Il nous a semblé judicieux dans cette partie consacrée à l'interprétation de la consommation du monoxyde de carbone de rappeler les différents paramètres qui agissent sur cette consommation. La figure 56 présente la variation de la pression partielle en monoxyde de carbone enregistrée au cours des essais réalisés avec l'Inconel 617 testé sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau et avec les alliages modèles testés sous une moyenne teneur en vapeur d'eau. La figure 56-a met en évidence le fait que l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère inhibe la consommation du monoxyde de carbone. En absence de titane dans la composition des alliages modèles, la consommation de monoxyde de carbone au point B (début du palier à 850°C) augmente avec la teneur en aluminium puis se stabilise durant l'isotherme à 850°C. Le passage entre NiCrMoC-1Al et NiCrMoc-2Al accroît également la quantité de monoxyde de carbone consommée sur le palier de température à 850°C. Pour finir, à teneur en vapeur d'eau égale nous retiendrons que l'allure de la consommation de monoxyde de carbone qui s'apparente le plus à celle obtenue avec l'Inconel 617 est celle obtenue avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti (figure 56-b).

De cette figure se dégagent deux évolutions typiques de consommation de monoxyde de carbone conduisant à deux lignes de force. La première est le lien entre la quantité de monoxyde de carbone consommée et la teneur en aluminium. La seconde met en avant le rôle du titane et de la vapeur d'eau sur la consommation du monoxyde de carbone. Pour détailler le(s) mécanisme(s) mis en jeu avec le monoxyde de carbone, nous réalisons des essais avec, cette fois-ci, des marqueurs isotopiques en carbone ( $^{13}\text{C}$ ) et en oxygène ( $^{18}\text{O}$ ).

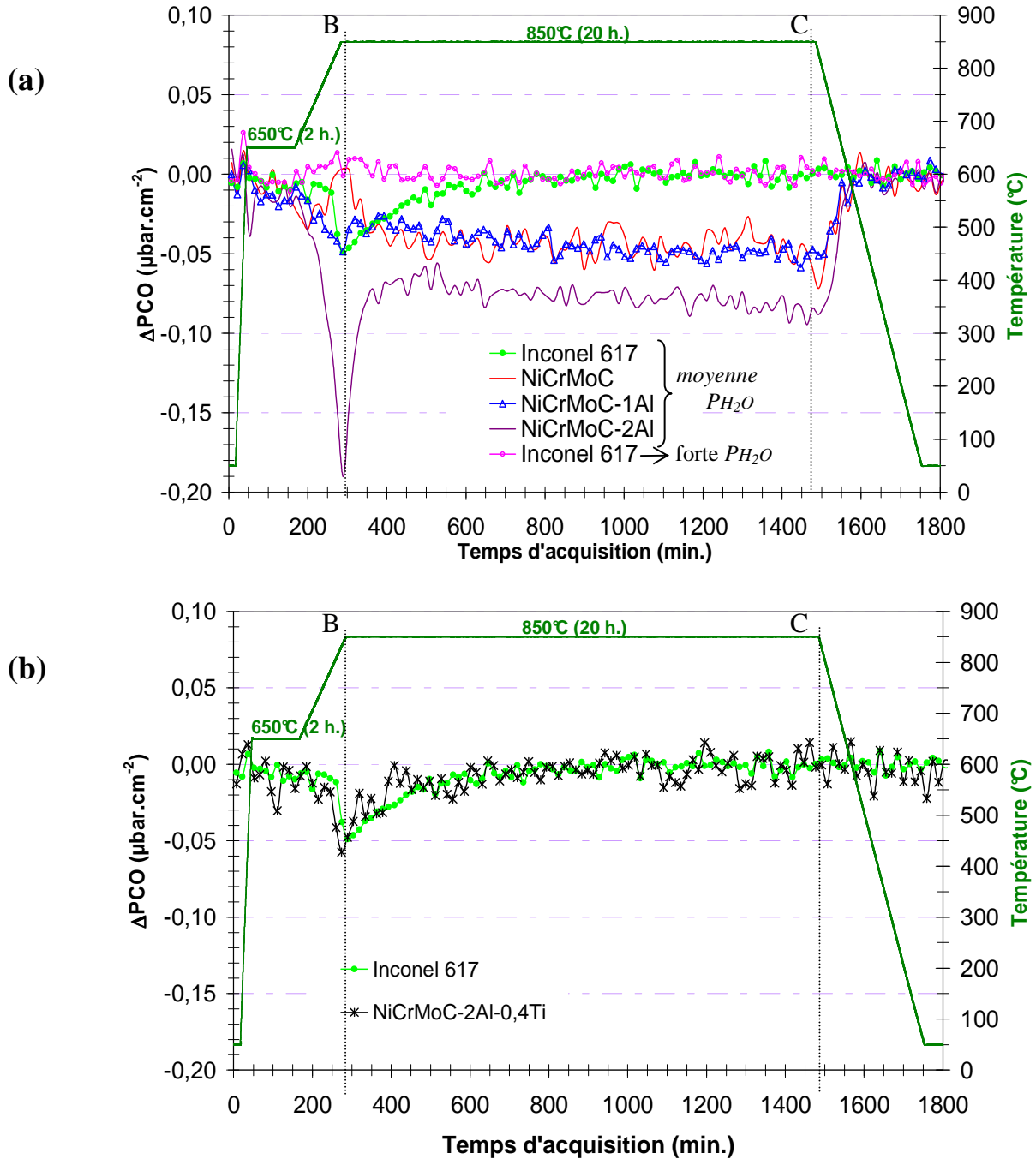


Figure 56 : Variations de la consommation du monoxyde de carbone obtenues pour : (a) l'Inconel 617 sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau et pour les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al sous une moyenne teneur en vapeur d'eau ; (b) : l'Inconel 617 et l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

### III.3.2 Essais d'oxydation avec les marqueurs isotopiques $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

Trois essais ont été réalisés avec les marqueurs isotopiques  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  permettant d'étudier les deux types d'évolutions de la consommation du monoxyde de carbone. Les deux premiers ont été réalisés avec les alliages modèles NiCrMoC et NiCrMoC-2Al visant à mettre en évidence le lien entre l'aluminium et la consommation de monoxyde de carbone alors que le dernier est



réalisé avec l'Inconel 617 afin d'interpréter la consommation transitoire du monoxyde de carbone.

Les essais ont été effectués suivant la même procédure thermique que précédemment sous une atmosphère d'hélium impur constituée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, d'hydrogène ( $\sim 130 \mu\text{bar}$ ) et des marqueurs isotopiques  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  ( $\sim 14 \mu\text{bar}$ ). Après oxydation, pour différencier les isotopes du carbone et de l'oxygène, nous réalisons une analyse SIMS. Une surface de  $405 \times 405 \mu\text{m}^2$  (au centre de l'échantillon) est pulvérisée pendant un temps de 3 000 secondes.

### III.3.2.1 Essais réalisés avec les alliages modèles NiCrMoC et NiCrMoC-2Al

La figure 57-a présente les profils d'intensité des ions secondaires négatifs du carbone 12 et 13 et de l'oxygène 16 et 18 obtenus à partir de l'abrasion d'une région comprenant à la fois l'oxyde à l'aplomb des grains et aux joints de grains de l'alliage modèle NiCrMoC oxydé. La couche d'oxyde qui s'étend sur un temps d'abrasion de 500 secondes environ est formée principalement par l'oxygène 16 de la vapeur d'eau et contient aussi de l'oxygène 18 et du carbone 12 et 13. Ensuite, en sous-couche les intensités de ces quatre éléments décroissent jusqu'à 2 000 secondes pour atteindre un plateau. Les profils des rapports isotopiques (figure 57-b) révèlent un enrichissement constant en carbone 13 en sous-couche jusqu'à 1 500 secondes alors que durant cet intervalle de temps d'abrasion l'oxygène 18 décroît.

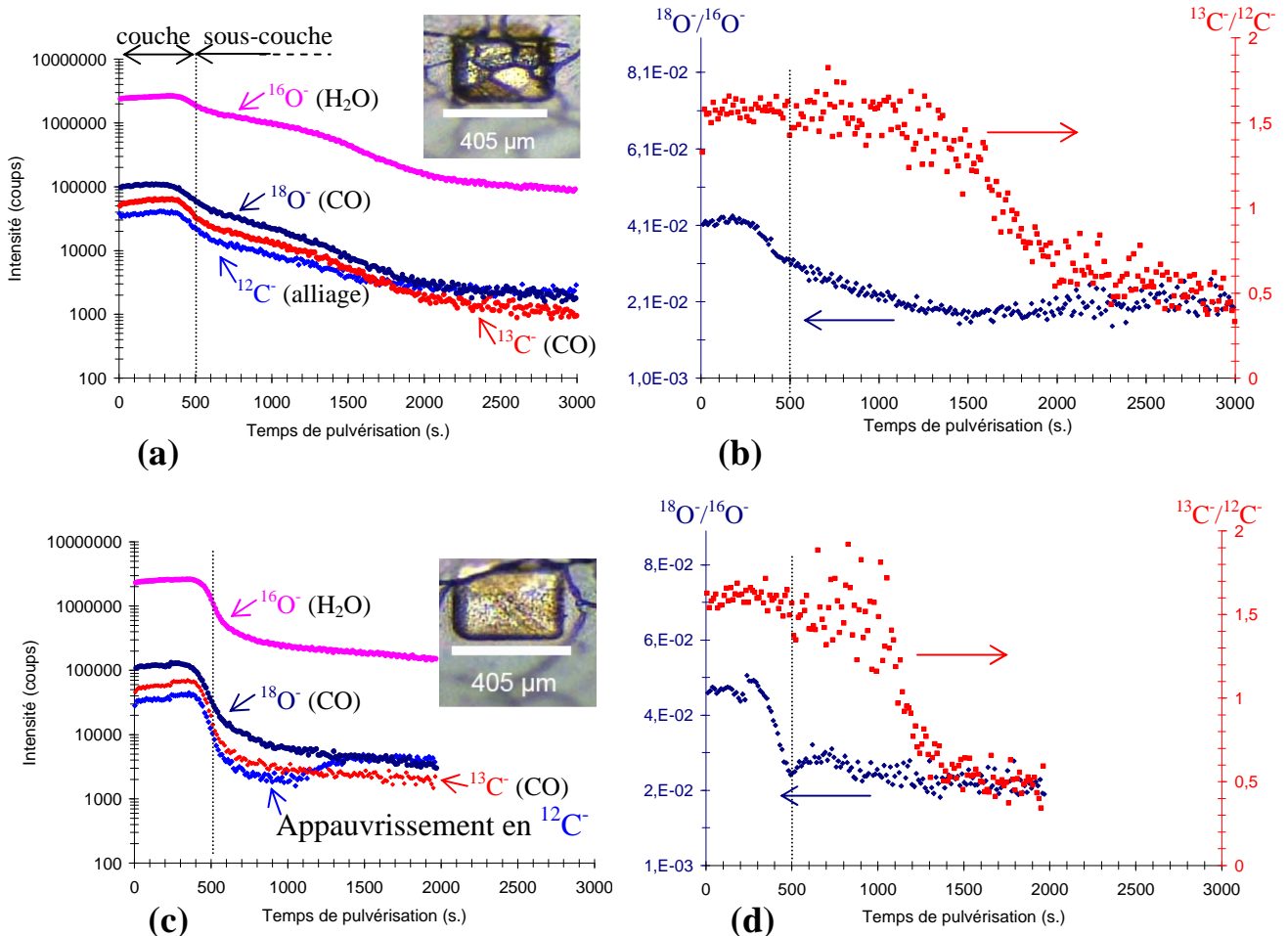
Nous avons vu que les joints de grains sont le siège d'une oxydation préférentielle. Comme la taille de grains de l'alliage NiCrMoC est supérieure à la surface abrasée lors de l'analyse SIMS, nous pouvons différencier les résultats SIMS liés à l'oxyde à l'aplomb des grains de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains, en abrasant uniquement un grain oxydé de l'alliage modèle. Les résultats, présentés à la figure 57-c et d, ne montrent pas de grandes différences si ce n'est qu'une interface métal/oxyde beaucoup plus marquée due à une baisse des intensités des éléments analysés en sous-couche. Concernant le carbone 12, nous pouvons même parler d'appauvrissement sous-jacent à la couche d'oxyde.

L'analyse SIMS de l'alliage modèle NiCrMoC donne lieu aux interprétations suivantes (figure 58) :

- le monoxyde de carbone participe à la fois à la croissance de la couche d'oxyde et à l'oxydation interne intergranulaire (si on se reporte à l'examen microscopique de la coupe transverse) mais aussi à la carburation de la couche et de la sous-couche. L'apport de carbone 13 dans la couche d'oxyde s'accompagne aussi d'un apport de carbone 12 ;

- dans le cas d'une croissance externe de la couche d'oxyde, il faut envisager deux zones réactionnelles distinctes pour expliquer la consommation du monoxyde de carbone. La présence d'oxygène 18 et de carbone 13 dans la couche implique une première zone réactionnelle se situant à l'interface externe de la couche c'est-à-dire l'interface oxyde/gaz. La seconde zone réactionnelle doit se situer à l'interface métal/oxyde si l'on souhaite expliquer la présence de carbone 13 et de l'oxygène 18 en sous-couche. Pour satisfaire à ces deux hypothèses, il faut envisager des imperfections physiques dans la couche d'oxyde afin de donner un accès au monoxyde de carbone à l'interface métal/oxyde. Nous complétons en spécifiant que les imperfections physiques (fissures, dislocations, nano canaux, etc.) doivent être principalement localisés dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains compte tenu de l'oxydation interne intergranulaire ;

- la présence de carbone 12 dans la couche d'oxyde associée à l'appauvrissement en sous-couche (dans le grain de l'alliage modèle) témoigne d'une diffusion du carbone de l'alliage vers la couche d'oxyde ;
- la comparaison en sous-couche de l'évolution du profil d'intensité représentatif du carbone 12 entre la figure 57-a et la figure 57-c s'interprète par une accumulation de carbone au niveau des joints de grains ;
- en admettant qu'il existe un flux de carbone de l'alliage vers la couche d'oxyde, la présence de carbone 13 en sous-couche ne peut s'expliquer que par un transport de la molécule  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  à travers les imperfections physiques de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains. Ensuite, les résultats semblent montrer que le carbone 13 et 12 sont détectés principalement dans l'oxyde interne intergranulaire. Suite à ces constats, nous proposons d'expliquer la présence du carbone et de l'oxygène 18 en sous-couche par la formation d'un composé à base de chrome, de carbone et d'oxygène comme par exemple un oxycarbure de chrome ;
- la présence d'oxygène 16 en sous-couche confirme que la vapeur d'eau participe aussi à l'oxydation interne.



**Figure 57 : Profils du carbone 12 et 13 et de l'oxygène 16 et 18 obtenus par SIMS après abrasion successive de la couche d'oxyde comprenant : (a) soit l'oxyde à l'aplomb des grains et aux joints de grains, (c) soit l'oxyde à l'aplomb des grains, puis du métal sous-jacent de l'alliage NiCrMoC oxydé sous une moyenne teneur de vapeur d'eau à 850°C (20 h). Les rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène pour les deux régions analysées sont illustrés respectivement en (b) et (d).**



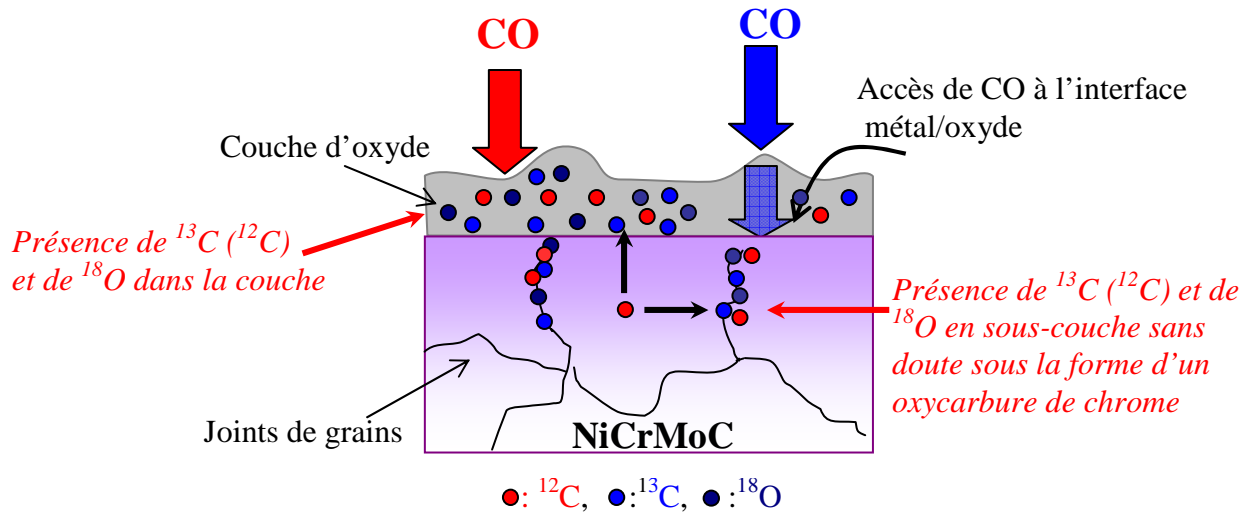
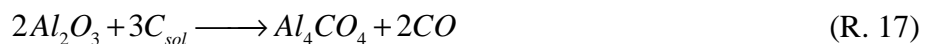


Figure 58 : Schéma de principe expliquant la consommation du monoxyde de carbone au cours d'un essai de 20 heures à 850°C avec l'alliage modèle NiCrMoC testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau et avec marqueurs isotopiques ( $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ). La détection de  $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$  dans la couche indique que le  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  se dissocie à l'interface oxyde/gaz et la détection de  $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$  en sous-couche (région intergranulaire) indique que le  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  a un accès à l'interface. La présence simultanée du  $^{13}\text{C}$  et  $^{12}\text{C}$  (carbone de l'alliage) dans les régions oxydées laisse supposer la formation d'un oxycarbure de chrome.

L'analyse SIMS de l'oxyde à l'aplomb des grains et aux joints de grains de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al est présentée à la figure 59. Les profils d'intensités des quatre éléments (figure 59-a) sont semblables à ceux de l'alliage modèle NiCrMoC avec un appauvrissement du carbone 12 en sous-couche si nous plaçons l'interface métal/oxyde autour de 900 secondes. Le décalage de l'interface métal/oxyde dans le temps pour une couche d'oxyde d'épaisseur plus faible (par rapport à NiCrMoC) ne peut s'expliquer que par une vitesse d'abrasion plus lente due certainement à une couche mixte (oxyde + protrusions métalliques).

Le rapport isotopique de l'oxygène tracé à la figure 59-b indique un enrichissement en oxygène 18 à la fois dans la couche d'oxyde et en sous-couche. La présence marquée d'oxygène 18 en sous-couche par rapport à l'analyse SIMS de l'alliage modèle NiCrMoC doit être associée à l'oxydation interne d'aluminium et laisse ainsi apparaître le lien entre l'aluminium et la consommation de monoxyde de carbone observé par CPG. Le carbone 13 présent en sous-couche ne peut pas être lié à la formation d'un oxycarbure d'aluminium puisque ces composés sont stables uniquement pour des températures supérieures à 1 000°C selon les réactions (R. 16) et (R. 17) [88].



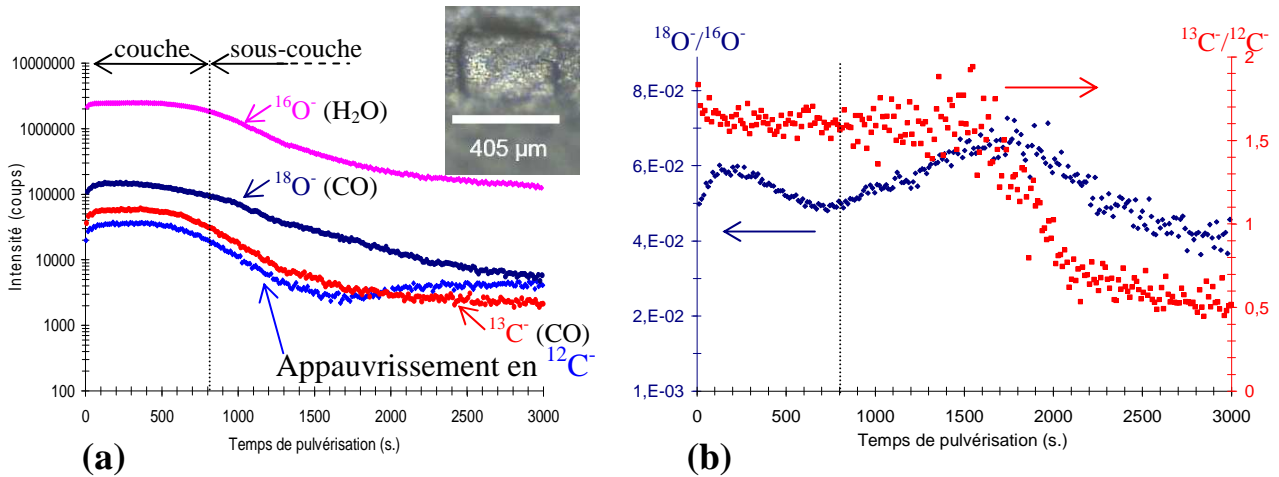


Figure 59 : (a) Profils du carbone 12 et 13 et de l'oxygène 16 et 18 et (b) rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène obtenus par SIMS après abrasion successive de l'oxyde à l'aplomb des grains et aux joints de grains puis du métal sous-jacent de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau après un essai à 850°C (20 h).

#### Conclusion :

Les essais avec les marqueurs isotopiques  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  réalisés avec les alliages modèles NiCrMoC et NiCrMoC-2Al ont montré que le monoxyde de carbone se consommait à deux interfaces différentes qui sont l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/gaz.

#### III.3.2.2 Essai réalisé avec l'Inconel 617

L'analyse SIMS est reconduite cette fois-ci sur une région comprenant l'oxyde à l'aplomb des grains et aux joints de grains de l'Inconel 617 (figure 60). Pour une interface métal/oxyde fixée autour de 370 secondes<sup>1</sup> la couche d'oxyde contient du carbone 12 et 13 et de l'oxygène 18 (figure 60-a) dont la variation du profil d'intensité (figure 60-b) est similaire à celle observée pour l'alliage modèle NiCrMoC-2Al. A contrario, aucun enrichissement notable de carbone 13 et d'oxygène 18 n'est noté en sous-couche ce qui signifie que le monoxyde de carbone n'a pas un accès permanent à l'interface métal/oxyde.

La répartition d'oxygène 18 dans la couche d'oxyde s'explique à partir de la consommation du monoxyde de carbone comme illustré à la figure 61. Lors de la montée en température pour atteindre 850°C, la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone vont oxyder simultanément la surface et le métal sous-jacent de l'alliage jusqu'à ce qu'une fine couche d'oxyde empêche toute réaction gaz/métal (illustré par le temps  $t_1$  de la figure 61). A partir de cet instant, le monoxyde de carbone se dissocie uniquement à l'interface oxyde/gaz ( $t_2$ ). D'après l'analyse par CPG, la consommation de monoxyde de carbone est maximale lorsque la température atteint 850°C. A cet instant, la couche d'oxyde formée doit contenir un maximum d'atomes d'oxygène 18 ( $t_3$ ). Par

<sup>1</sup> Pour placer l'interface métal/oxyde de l'Inconel 617, nous avons pris comme référence la vitesse d'abrasion déterminée pour l'alliage modèle NiCrMoC-2Al à savoir  $1\,230\,\text{s} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  ( $= 800/0,65$ ). Avec une épaisseur de couche d'oxyde de  $0,3\,\mu\text{m}$ , l'interface métal/oxyde de l'Inconel 617 devrait se situer autour de 370 secondes.

la suite, la consommation de monoxyde de carbone s'estompe alors que la couche continue de croître par la consommation de vapeur d'eau ( $t_3$  et  $t_4$ ).

Ce travail de comparaison entre les résultats SIMS et CPG permet de commenter de façon satisfaisante la répartition de l'oxygène dans la couche. En revanche, la répartition du carbone 13 reste pour le moins inexpliqué.

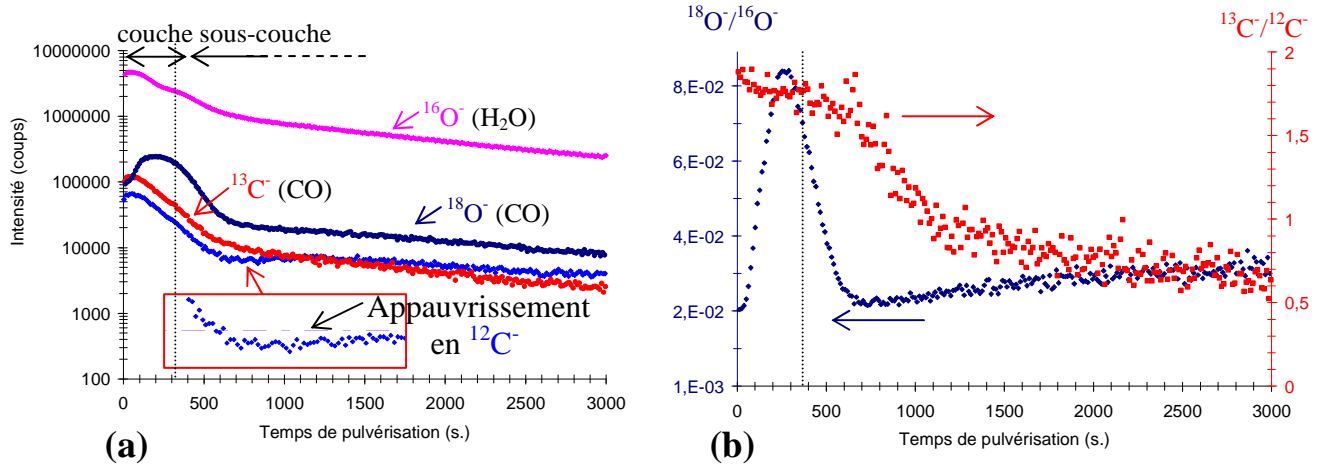


Figure 60 : (a) Profils du carbone 12 et 13 et de l'oxygène 16 et 18 et (b) rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène obtenus par SIMS après abrasion successive de l'oxyde à l'aplomb des grains et aux joints de grains puis du métal sous-jacent de l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau après un essai à 850°C (20 h)

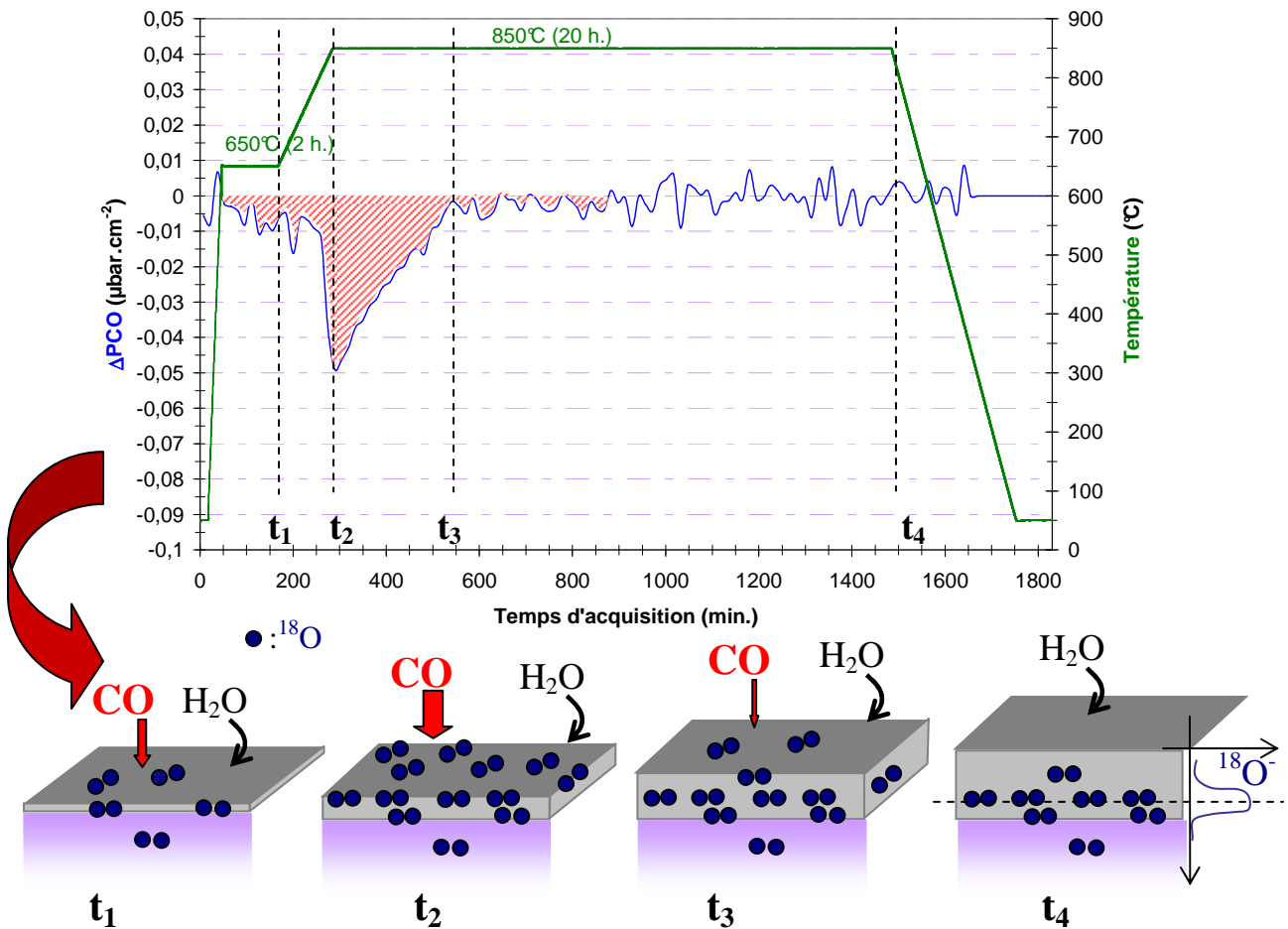


Figure 61 : Répartition de l'oxygène 18 ( $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ) dans la couche d'oxyde de l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau d'après la variation de la consommation du monoxyde de carbone enregistrée au cours d'un essai de 20 heures à 850°C.

En conclusion, il faut retenir que la consommation du monoxyde de carbone se déroule à la surface de l'oxyde dans le cas de l'Inconel 617 puisque l'absence d'imperfections physiques dans la couche d'oxyde ne permet pas au monoxyde de carbone d'avoir un accès à l'interface métal/oxyde.

Conclusion :

L'essai avec les marqueurs isotopiques  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  réalisé avec l'Inconel 617 indique que l'oxygène du monoxyde de carbone participe au début de la croissance de la couche d'oxyde. Le carbone de l'alliage et celui déposé par le monoxyde de carbone sont présents dans le volume de la couche.

### III.3.2.3 Conclusions

L'ensemble des travaux présentés dans ce paragraphe permet de déterminer l'influence du monoxyde de carbone sur le comportement de l'alliage à travers un voire deux processus selon l'alliage étudié.

Le premier processus, commun à tous les alliages, est décrit par la dissociation du monoxyde de carbone à la surface de la couche d'oxyde. L'oxygène fait croître la couche d'oxyde. La présence de carbone 13 dans la couche d'oxyde et du carbone 12 (diffusion du métal vers l'oxyde) montre que le carbone peut-être présent dans une couche de chromine. Huntz [89] rappelle que la nature et la localisation du carbone dans les couches de chromine ne sont ni claires, ni simples comme l'a montré une analyse XPS du chrome dans une couche de chromine montrant que celui-ci outre des liaisons Cr-O présente des liaisons avec le carbone sous forme carbure ou oxycarbure (figure 62).

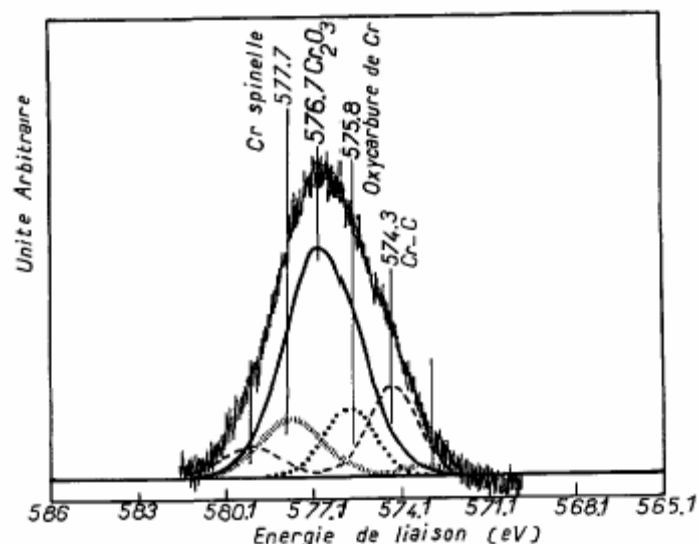


Figure 62 : Reconstitution du pic XPS de Cr 2p3/2 obtenu dans une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée sur un acier inoxydable oxydé à 500°C : pics d'oxyde, de carbure et d'oxycarbure de chrome [89].

Un second processus a été identifié uniquement pour les alliages modèles ne contenant pas de titane. Le monoxyde de carbone « traverse » la couche d'oxyde pour affecter la sous-couche en formant un composé à base de chrome, de carbone et d'oxygène comme on peut le déduire de

l'analyse SIMS de l'alliage modèle NiCrMoC. Ce second processus est signé par la consommation constante de monoxyde de carbone enregistrée au cours du palier isotherme à 850°C. Ainsi, la variation du monoxyde de carbone obtenue avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al peut se dissocier en deux variations illustrant chacune un des deux processus comme le montre la figure 63. Notons que la consommation maximale de monoxyde de carbone observée par CPG au point B en fonction de la teneur en aluminium s'explique tout simplement par une consommation plus importante via le second processus.

Il apparaît, suite à cette conclusion, que la couche d'oxyde développée à la surface de l'Inconel 617 ne présente pas d'imperfections physiques. A partir des analyses par CPG obtenues avec les alliages modèles, il faudrait lier l'absence de ces imperfections physiques à la présence de titane puisque nous rappelons que seul cet alliage modèle impliquait une consommation transitoire du monoxyde de carbone.

Selon l'hypothèse d'une couche d'oxyde compacte à la surface de l'Inconel 617, nous allons considérer des effets cinétiques afin d'expliquer l'influence de la vapeur d'eau sur la consommation du monoxyde de carbone.

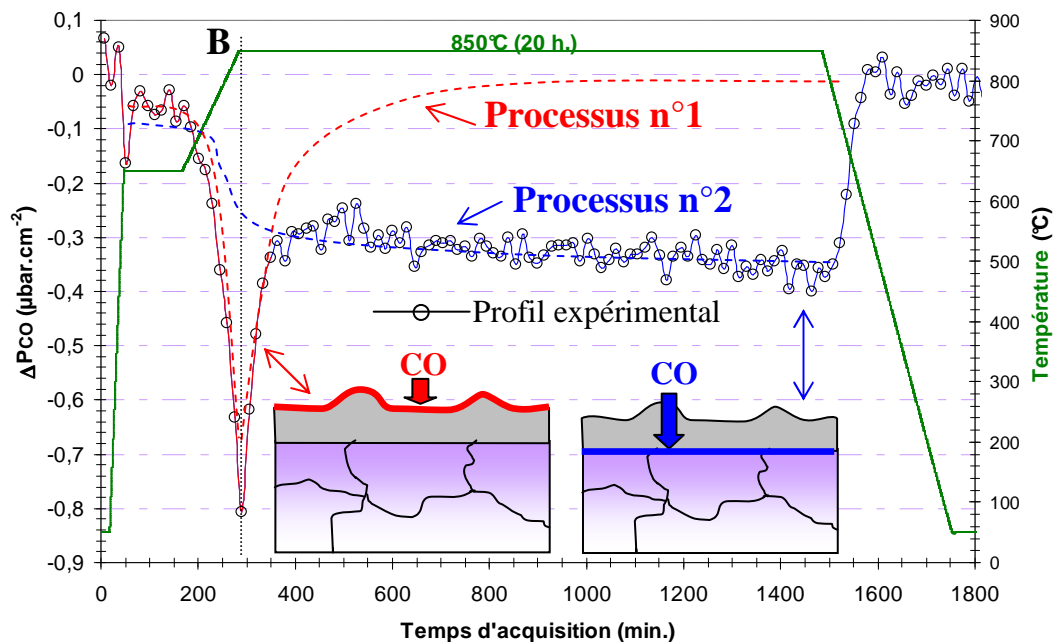


Figure 63 : Interprétation de la variation de la consommation du monoxyde de carbone enregistrée au cours d'un essai de 20 heures à 850°C avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al selon deux processus se déroulant à des interfaces réactionnelles différentes : interface oxyde/gaz (processus n°1) et interface métal/oxyde (processus n°2).

### III.3.3 Modélisation cinétique de la consommation du monoxyde de carbone

L'étude menée sur la consommation du monoxyde de carbone avec l'Inconel 617 a montré que la consommation maximale du monoxyde de carbone (repérée par le point B sur les analyses par CPG) à la surface de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 était sensible à la composition de l'atmosphère d'hélium impur. L'expérience montre qu'elle diminue lorsque la pression partielle en vapeur d'eau augmente (voir figure 43) ou lorsque la pression partielle en

monoxyde de carbone diminue (voir figure 44). Pour modéliser la cinétique de consommation du monoxyde de carbone il est nécessaire d'une part, d'écrire le mécanisme réactionnel et d'autre part, de connaître l'étape limitante c'est-à-dire l'étape élémentaire qui a la constante de vitesse la plus faible. La plupart du temps, les phénomènes de diffusion sont ceux qui possèdent les constantes cinétiques les plus faibles mais il arrive parfois que les processus interfaciaux jouent un rôle primordial, en particulier pour les couches minces d'oxyde. Pour modéliser la cinétique de consommation de monoxyde de carbone au point B, nous envisageons à la surface de la couche d'oxyde un processus de chimi-sorption permettant de décrire la compétition entre la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone.

Le processus de chimi-sorption se déroule selon des étapes élémentaires à l'interface externe. Le modèle d'adsorption le plus courant consiste à considérer que la molécule gazeuse se fixe sur un site de la surface sans création d'un nouveau site d'adsorption. Ces espèces peuvent former d'autres espèces susceptibles de se désorber.

Dans le cas d'une molécule d'eau, nous envisageons quatre étapes différentes, décrites ci-dessous, pouvant se produire à la surface de l'oxyde. Pour exprimer les constantes d'équilibre des réactions ( $K_{eq}$ ) dans le cas d'une adsorption en monocouche, nous allons choisir comme variable le facteur de recouvrement  $\theta_s = S/S_0$  dans lequel  $S_0$  est la concentration en sites initialement disponibles par unité de surface et  $S$  la concentration en sites occupés par unité de surface.

<i>demi-réaction</i>	<i>constante d'équilibre</i>
$H_2O + s \xrightarrow{k_{18}} H_2O-s \quad (R. 18)$	$K_{eq}^{R.18} = \frac{\theta_{H_2O-s}}{\theta_s \cdot PH_2O} \quad (Eq. 14)$
$H_2O-s + s \xrightarrow{k_{19}} HO-s + H-s \quad (R. 19)$	$K_{eq}^{R.19} = \frac{\theta_{HO-s} \cdot \theta_{H-s}}{\theta_s \cdot \theta_{H_2O-s}} \quad (Eq. 15)$
$2H-s \xrightarrow{k_{20}} H_2 + 2s \quad (R. 20)$	$K_{eq}^{R.20} = PH_2 \cdot \left( \frac{\theta_s}{\theta_{H-s}} \right)^2 \quad (Eq. 16)$
$HO-s + s \xrightarrow{k_{21}} H-s + O-s \quad (R. 21)$	$K_{eq}^{R.21} = \frac{\theta_{O-s} \cdot \theta_{H-s}}{\theta_s \cdot \theta_{HO-s}} \quad (Eq. 17)$

Avec le monoxyde de carbone, nous proposons les étapes élémentaires suivantes :

<i>demi-réaction</i>	<i>constante d'équilibre</i>
$CO + s \xrightarrow{k_{22}} CO-s \quad (R. 22)$	$K_{eq}^{R.22} = \frac{\theta_{CO-s}}{\theta_s \cdot PCO} \quad (Eq. 18)$
$CO-s + s \xrightarrow{k_{23}} C-s + O-s \quad (R. 23)$	$K_{eq}^{R.23} = \frac{\theta_{C-s} \cdot \theta_{O-s}}{\theta_s \cdot \theta_{CO-s}} \quad (Eq. 19)$
$C-s \xrightarrow{k_{24}} C + s \quad (R. 24)$	$K_{eq}^{R.24} = \frac{\theta_s \cdot a_C}{\theta_{C-s}} \quad (Eq. 20)$

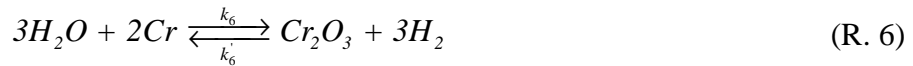
avec  $k_i$  les constantes de vitesses des demi-réactions élémentaires.

L'oxygène adsorbé à la surface de la couche d'oxyde (*O-s*) provenant à la fois de la vapeur d'eau (R. 18) et du monoxyde de carbone (R. 22) participera à la croissance de la couche d'oxyde et libèrera le site *s*. De plus, avec l'adsorption du monoxyde de carbone nous avons préféré d'envisager un « dépôt » de carbone pur à la surface de la couche d'oxyde puisque sa nature n'a pu être déterminée. Il est tout à fait concevable par la suite de prévoir d'autres étapes élémentaires où le carbone pourrait soit former un oxycarbure de chrome, soit être en solution dans l'oxyde. Toutes ces étapes ne sont pas décrites ici puisqu'elles ne sont pas supposées être limitantes dans le mécanisme d'oxydation par le monoxyde de carbone.

L'application généralisée de la théorie des vitesses absolues d'Eyring aux processus hétérogènes conduit à ce que l'ordre des réactions élémentaires par rapport à chacune des espèces réagissantes s'identifie au coefficient de stœchiométrie de cette espèce et que cet ordre soit nul par rapport aux constituants normaux du réseau et de la phase métallique [90].

Pour établir l'expression de vitesse de chacune des étapes élémentaires, nous allons d'abord calculer le quotient de réaction ( $Q_r$ ) et ensuite le comparer à la constante d'équilibre ( $K_{eq}$ ) de la réaction afin de caractériser l'état d'avancement de celle-ci.

- réaction avec  $H_2O$  :



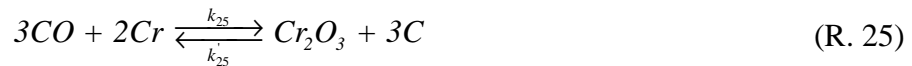
$$\frac{Q_r^{R.6}}{K_{eq}^{R.6}} = \frac{PH_2^3}{PH_2O^3 \cdot a_{Cr}^2 \cdot K_{eq}^{R.6}} \approx 5.10^{-9}$$

A 850°C, avec  $PH_2O \approx 6 \mu\text{bar}$ ,  $PH_2 \approx 130 \mu\text{bar}$ ,  $a_{Cr_2O_3} = 1$  (phase supposée pure),  $a_{Cr} = 0,69$  dans le métal et  $K_{eq}^{R.6} = 9,6.10^{12}$  nous obtenons que :

$$\frac{Q_r^{R.6}}{K_{eq}^{R.6}} \ll 1$$

ce qui signifie que la réaction (R. 6) va évoluer dans le sens direct de l'équation de la réaction autrement dit nous pouvons négliger la vitesse de la réaction opposée (de droite à gauche) lors de l'établissement des expressions de vitesse des étapes élémentaires de la réaction (R. 6).

- réaction avec  $CO$  :



$$\frac{Q_r^{R.25}}{K_{eq}^{R.25}} = \frac{I}{PCO^3 \cdot a_{Cr}^2 \cdot K_{eq}^{R.25}} \approx 8.10^{-13}$$

A 850°C, avec  $PCO \approx 15 \mu\text{bar}$ ,  $a_{Cr_2O_3} = 1$  (phase supposée pure),  $a_{Cr} = 0,69$  et  $K_{eq}^{R.25} = 3,7.10^9$  nous obtenons que :

$$\frac{Q_r^{R.25}}{K_{eq}^{R.25}} \ll 1$$

De la même façon, nous considérons uniquement la réaction dans le sens direct de l'équation de la réaction pour établir les expressions de vitesses des étapes élémentaires de la réaction (R. 25).

En considérant à tour de rôle chacune des réactions d'interface externe du mécanisme réactionnel comme limitante, les lois de vitesse permettant de décrire une diminution de la consommation du monoxyde de carbone quand la pression partielle en vapeur d'eau augmente ou lorsque la pression partielle en monoxyde de carbone diminue sont les suivantes :

$CO + s \xrightarrow{k_{22}} CO-s$	
$v_{22} = k_{22} \cdot \theta_s \cdot PCO$	
En exprimant $\theta_s$ en fonction des constantes d'équilibre des autres étapes élémentaires du mécanisme et à l'aide de l'équation (Eq. 21), nous obtenons :	
$\theta_{H_2O-s} + \theta_{HO-s} + \theta_{H-s} + \theta_{O-s} + \theta_s + \theta_{CO-s} + \theta_{C-s} = 1$ (Eq. 21)	
$v_{22} = k_{22} \cdot \frac{PCO \cdot \alpha}{PH_2O \cdot \beta \cdot \gamma}$ (Eq. 22)	
$\alpha = K_{\text{éq.}}^{R.23} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.24} \cdot \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}} \cdot PH_2$	$\beta = K_{\text{éq.}}^{R.18} \cdot PH_2 \cdot \alpha \left( PH_2 + K_{\text{éq.}}^{R.19} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.21} + K_{\text{éq.}}^{R.19} \cdot \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}} \cdot \sqrt{P} \right)$
$\gamma = K_{\text{éq.}}^{R.23} \cdot \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}} \cdot \sqrt{PH_2} \left( K_{\text{éq.}}^{R.24} \cdot \sqrt{PH_2} + a_C \right)$	

$CO-s + s \xrightarrow{k_{23}} C-s + O-s$	
$v_{23} = k_{23} \cdot \frac{PCO}{(\alpha \cdot PCO + \beta \cdot PH_2O + \gamma)^2}$ (Eq. 23)	
$\alpha = \frac{1}{K_{\text{éq.}}^{R.24}}$	$\beta = \frac{K_{\text{éq.}}^{R.18}}{K_{\text{éq.}}^{R.22} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.24} \cdot PH_2} \left( K_{\text{éq.}}^{R.19} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.20} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.21} + \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.19} \cdot \sqrt{PH_2} \right)$
$\gamma = \frac{K_{\text{éq.}}^{R.24} \cdot \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}} + a_C \cdot \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}} + K_{\text{éq.}}^{R.24} \cdot \sqrt{PH_2}}{K_{\text{éq.}}^{R.22} \cdot (K_{\text{éq.}}^{R.24})^2 \cdot \sqrt{K_{\text{éq.}}^{R.20}}}$	

La confrontation entre l'expérience et les deux équations (Eq. 22) et (Eq. 23) montre que l'étape limitante la plus adaptée pour décrire les variations de vitesse de consommation maximale de monoxyde de carbone (point B) est l'équation (Eq. 23) comme le montre la figure 64.



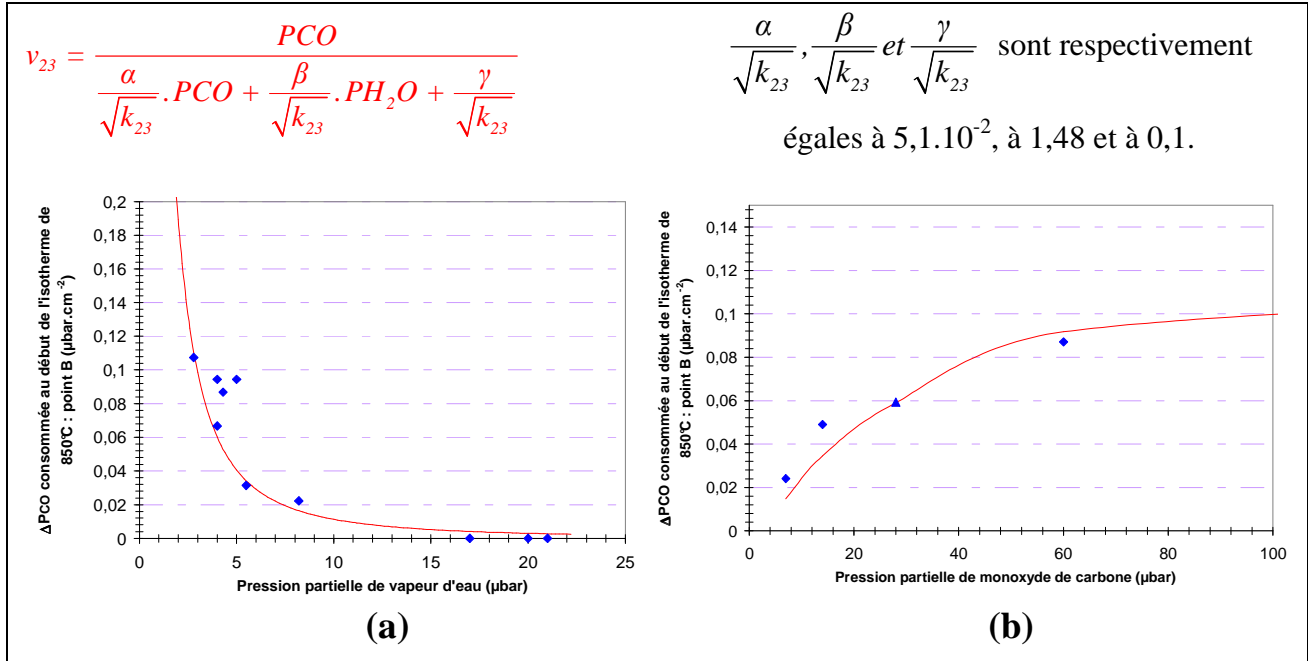


Figure 64 : Ajustement de la vitesse de consommation du monoxyde de carbone au point B : (a) en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau ; (b) en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone par la loi de vitesse donnée par l'équation (Eq. 23).

L'équation (Eq. 23) indique que c'est l'étape de dissociation du monoxyde de carbone à la surface de l'oxyde qui est l'étape limitante. La vapeur d'eau, responsable à plus de 90 % de l'oxydation, fait diminuer le taux de recouvrement  $\theta_s$  à la surface externe ce qui aura pour conséquence de diminuer la quantité de monoxyde de carbone dissociée par unité de temps à la surface de la couche d'oxyde (figure 65).

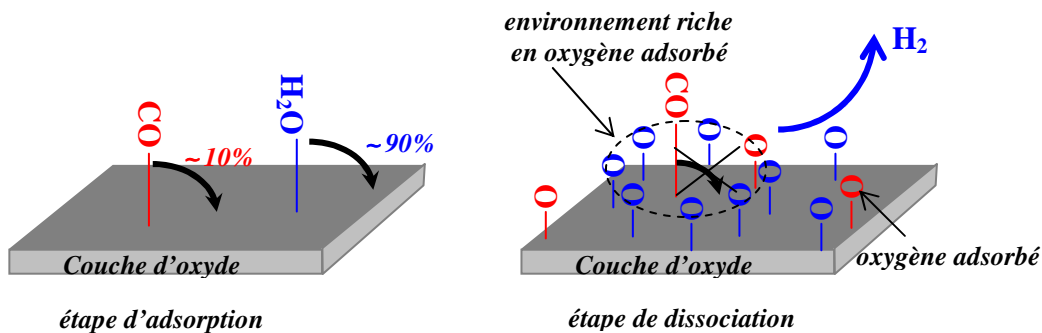


Figure 65 : Influence de la vapeur d'eau via l'oxygène adsorbé à la surface externe sur la dissociation du monoxyde de carbone.

Cependant, il convient de signaler que ce modèle ne permet pas d'expliquer la consommation du monoxyde de carbone qui a lieu à la fin du palier à 850°C (20 h) au cours de l'essai avec l'Inconel 617 pour une pression partielle en monoxyde de carbone de 60 μbar (voir paragraphe III.1.3.1). Dans ce cas, il conviendrait d'envisager une fissuration de la couche d'oxyde due à des contraintes. Ceci n'est qu'une hypothèse et demande à être confirmé.

## III.4 Interprétation de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617

### III.4.1 Effet de l'aluminium sur la croissance de la couche d'oxyde

Comme indiqué lors de la présentation des coupes transverses des alliages NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (respectivement égale à 1,1  $\mu\text{m}$ , à 0,8  $\mu\text{m}$  et à 0,65  $\mu\text{m}$ ) diminue en fonction de la teneur en aluminium. Ceci peut s'expliquer par un ralentissement de la vitesse d'oxydation du chrome comme le montre la prise de masse entre les alliages modèles contenant 0 % et 1 % d'aluminium (figure 66). Quant au signal thermogravimétrique de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al, il ne permet pas de montrer l'effet bénéfique de l'aluminium puisque la prise de masse finale est supérieure à celle de l'alliage modèle NiCrMoC-1Al due à une oxydation interne d'aluminium plus importante.

L'effet de l'aluminium sur la vitesse de croissance de la couche s'opère donc dès les premiers stades de l'oxydation de l'alliage. Ces résultats rejoignent ceux de Wei [91] et Stoot [92] qui ont étudié l'influence de l'aluminium sur la croissance de chromine. La réactivité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène étant plus élevée que celle du chrome, il y a rapidement formation de particules d'alumine en surface. Wei et Stoot suggèrent que ces particules constituent alors des sites préférentiels de germination et de croissance de l'oxyde de chrome. Lorsque la densité de population de telles particules est suffisante, le temps nécessaire pour qu'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forme est plus court que dans le cas de l'alliage sans aluminium. La croissance d'une couche de chromine dense est donc favorisée et sa vitesse est diminuée. Sur la base de ce modèle, nous comprenons alors l'effet de l'alumine présente à l'interface métal/oxyde, notamment durant les premiers instants de l'oxydation du chrome (650°C). Ceci dit, la présence d'alumine n'a pas permis d'obtenir une couche de chromine « parfaite » puisque nous avons montré précédemment qu'elle contenait des imperfections physiques responsables de la consommation du monoxyde de carbone à l'interface métal/oxyde.

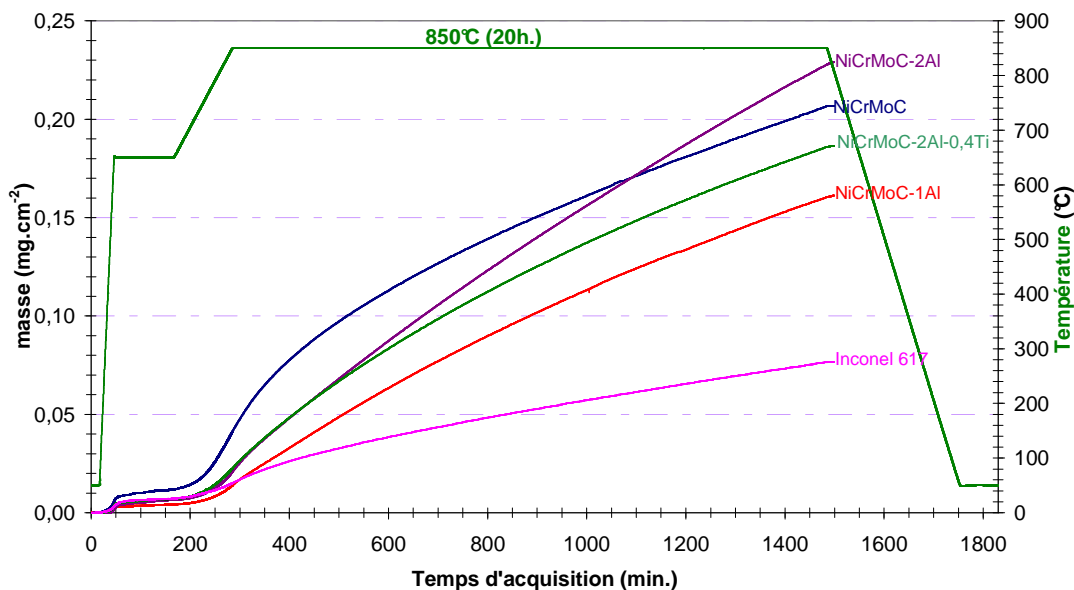


Figure 66 : Gain de masse de l'Inconel 617 et des alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti lors d'un essai à 850°C (20 h) sous une atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, de 130  $\mu\text{bar}$  d'hydrogène et de 15  $\mu\text{bar}$  de monoxyde de carbone.

### III.4.2 Etude photo-électrochimique (PEC) de la couche d'oxyde formée sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau.

#### III.4.2.1 Photocaractéristique en énergie $I_{\text{phot}} = f(E)$

L'étude de photocaractéristique en énergie des couches d'oxyde permet de signer la nature des oxydes formés par la détermination de l'énergie de gap ( $E_g$ ) caractéristique du semi-conducteur (couche d'oxyde). Le montage PEC permet d'effectuer des mesures en énergie jusqu'à 5,6 eV ce qui ne permettra pas de signer l'alumine dont l'énergie de gap est supérieure à 6 eV. L'évolution de la réponse photo-électrochimique en fonction des alliages oxydés sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau est présentée à la figure 67 [93].

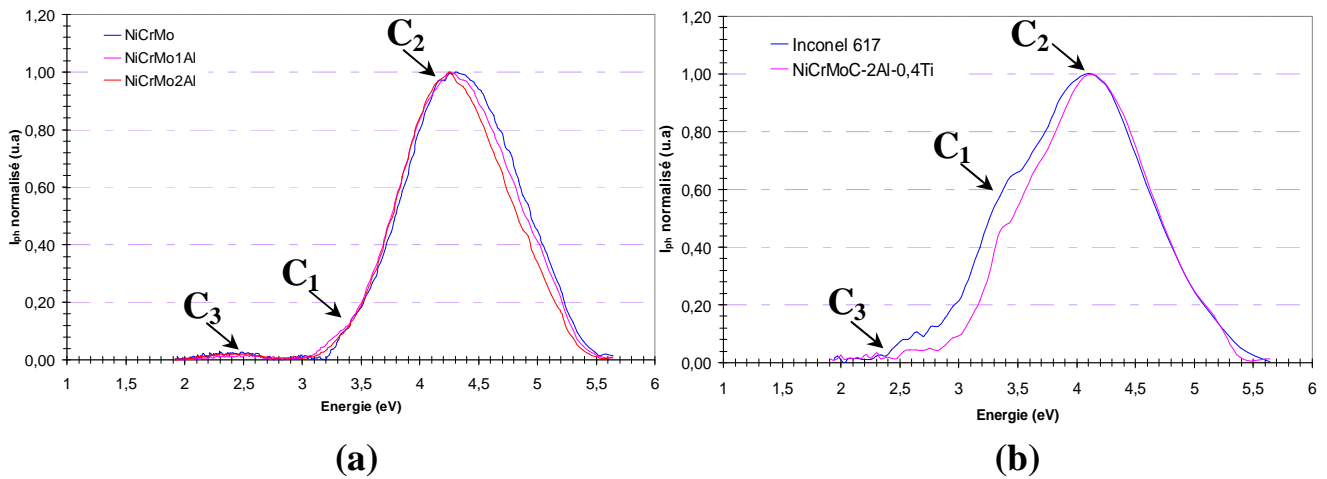


Figure 67 : Photocaractéristiques normalisées en énergie de la couche d'oxyde formée sur : (a) les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et (b) sur l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti et Inconel 617 sous une moyenne pression en vapeur d'eau après un essai à 850°C (20h)

Les courbes en énergie présentent toutes trois contributions notées  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sur la figure 67. La linéarité satisfaisante de la transformée ( $I_{\text{ph}}^{1/2} = f(E)$ ) nous indique que la réponse photo-électrochimique correspond à trois valeurs d'énergie de gap qui sont égales à 2,99 eV pour  $C_1$ , à 3,55 eV pour  $C_2$  et à 2,3 eV pour  $C_3$ . D'après la littérature, nous proposons d'associer les valeurs 2,99 eV et 3,55 eV à la présence de chromine [94-96]. La croissance de la couche d'oxyde de chrome sous une atmosphère riche en oxygène ou en vapeur d'eau résulte d'un transport opposé d'ions de chrome et d'oxygène donnant lieu à une structure duplex marquée par deux valeurs de gap. Une structure interne équiaxe, formée à un potentiel d'oxygène bas, est rencontrée du côté interne de la couche. Elle est caractérisée par une énergie de gap de 2,99 eV tandis qu'en externe, à plus haut potentiel d'oxygène, nous trouvons une structure colonnaire caractérisée par une énergie de gap de 3,55 eV. Ces travaux proposent d'associer la chromine formée en interne, à la diffusion de l'oxygène et celle formée en externe, à la diffusion du chrome. Bien que ces atmosphères soient différentes de celle des RHT, nous pouvons admettre que la couche d'oxyde de l'Inconel 617 est duplex comme le résume la figure 68.

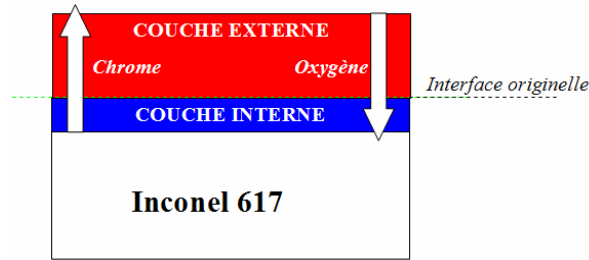


Figure 68 : Illustration du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 selon deux processus : une croissance externe de la couche pilotée par la diffusion du chrome au travers de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et une croissance interne de la couche pilotée par la diffusion de l'oxygène au travers de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

L'observation de la coupe transverse des alliages présentée dans les deux premières parties de ce chapitre ne permet pas d'identifier les deux structures de la chromine qui ont été sans doute altérées par le polissage mécanique. Pour révéler les informations microstructurales de la couche d'oxyde, nous fracturons les échantillons après les avoir immergés dans de l'azote liquide.

L'observation de l'alliage modèle NiCrMoC, présentée à la figure 69-a, semble montrer que l'oxyde s'est fracturé à l'intersection d'une double couche. A la surface du substrat métallique nous observons une couche formée de petits grains pouvant représenter la couche interne. Notons que cette couche inclut des trous cylindriques dont l'origine est indéterminée. Nous estimons, au vu des clichés MEB réalisé, que l'épaisseur doit être inférieure à 25 nm. La couche externe serait illustrée par la couche d'oxyde qui s'est décollée.

L'observation des fractures des quatre autres alliages est illustrée par celle obtenue avec l'Inconel 617 (figure 69-b) confirmant, au passage, une couche d'oxyde faiblement poreuse. Bien qu'elle n'ait pas été observée au MEB, nous supposons l'existence d'une couche interne compte tenu des réponses PEC. Il faut alors envisager, comme pour le cas de l'alliage modèle NiCrMoC, une couche interne d'épaisseur très faible. Henry [94] qui s'est intéressé à l'effet de la pression en vapeur d'eau sur la croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , montre que sous une atmosphère Ar + 15 %  $\text{H}_2\text{O}$  la couche interne est beaucoup plus épaisse ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et poreuse que sous une atmosphère Ar + 15 %  $\text{O}_2$ . L'effet de la vapeur d'eau peut s'expliquer par une diffusion plus rapide des espèces hydroxydes  $\text{OH}^\bullet$  ( $r(\text{OH}^\bullet) = 95 \text{ pm}$ ) que de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ( $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ ) à travers la chromine.

Dans notre cas, la vapeur d'eau qui est responsable à plus de 90 % de la croissance de la couche d'oxyde conduit majoritairement à une croissance externe de la couche. Cela suggère que les espèces hydroxydes ne doivent pas être envisagées dans le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde.

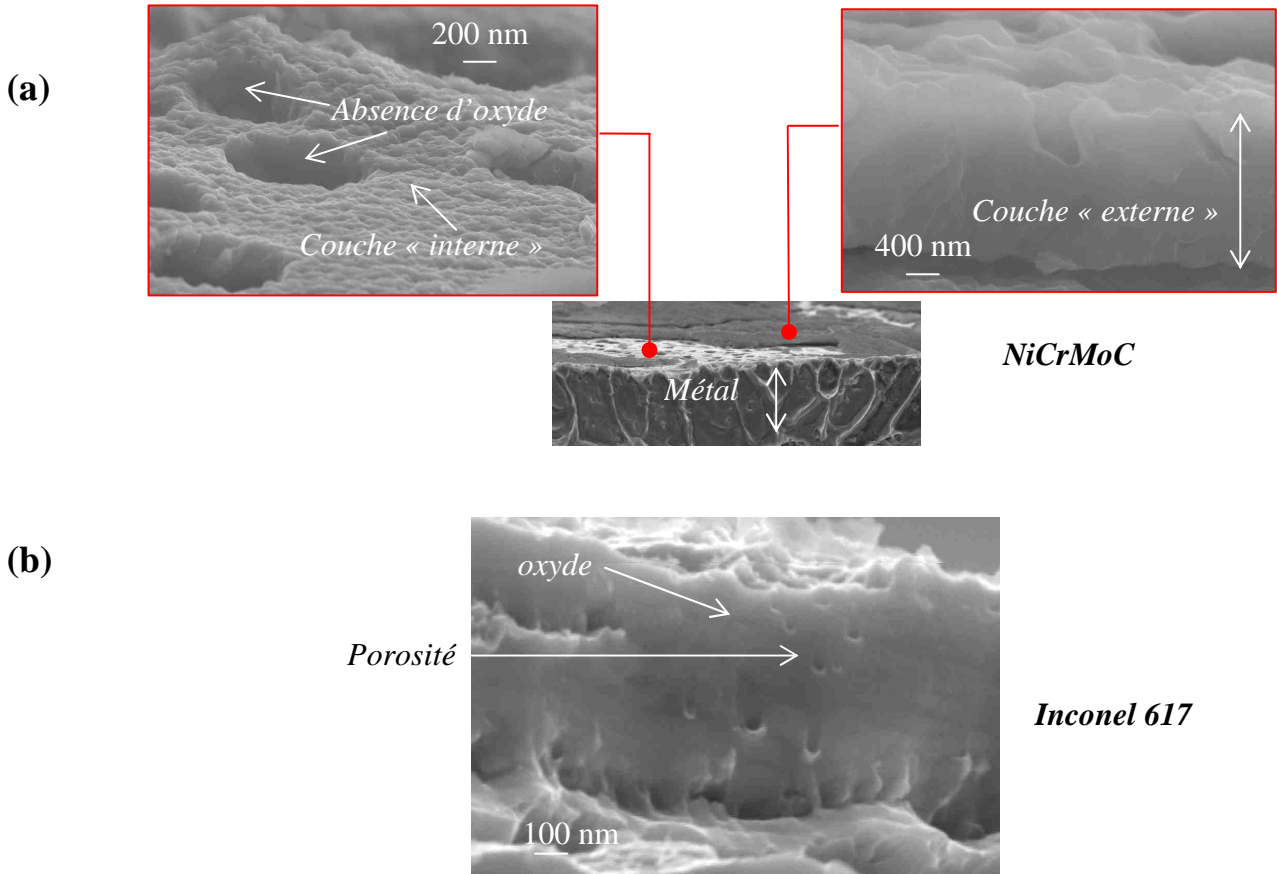


Figure 69 : Fractures des couches d'oxydes de l'alliage NiCrMoC (a) et de l'Inconel 617 (b) obtenue après 20 heures à 850°C sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau.

La troisième contribution, notée  $C_3$ , qui signe à 2,3 eV n'a jamais été observée lors des analyses photo-électrochimiques de la chromine formée thermiquement sous une atmosphère d'oxygène ou de vapeur d'eau. Il faut sans doute orienter la discussion sur le rôle du monoxyde de carbone dans l'oxydation de l'alliage. Sur la base de nos résultats SIMS, nous pouvons avancer l'hypothèse que la contribution  $C_3$  serait liée à la présence de l'oxycarbure de chrome. Cette hypothèse permettrait d'expliquer que la contribution de 2,3 eV est détectée pour l'ensemble des alliages analysés.

#### III.4.2.2 Photocaractéristique en potentiel $I_{\text{phot}} = f(V)$

L'étude de photocaractéristique en potentiel des couches d'oxyde permet notamment de déterminer le type de semi-conduction qui prédomine dans les couches d'oxyde. Pour tracer la courbe en potentiel sous lumière blanche, nous mesurons le module du photocourant en fonction du potentiel par rapport à une électrode de référence, notée MSE (Mercury Sulfate Electrode - Electrode au sulfate mercureux), entre -1 200 mV/MSE et 300 mV/MSE. Le choix de présenter à la figure 70 les photocaractéristiques en potentiel en regroupant d'un côté les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al et de l'autre côté l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti et l'Inconel 617 vient tout simplement de leurs similitudes [93].

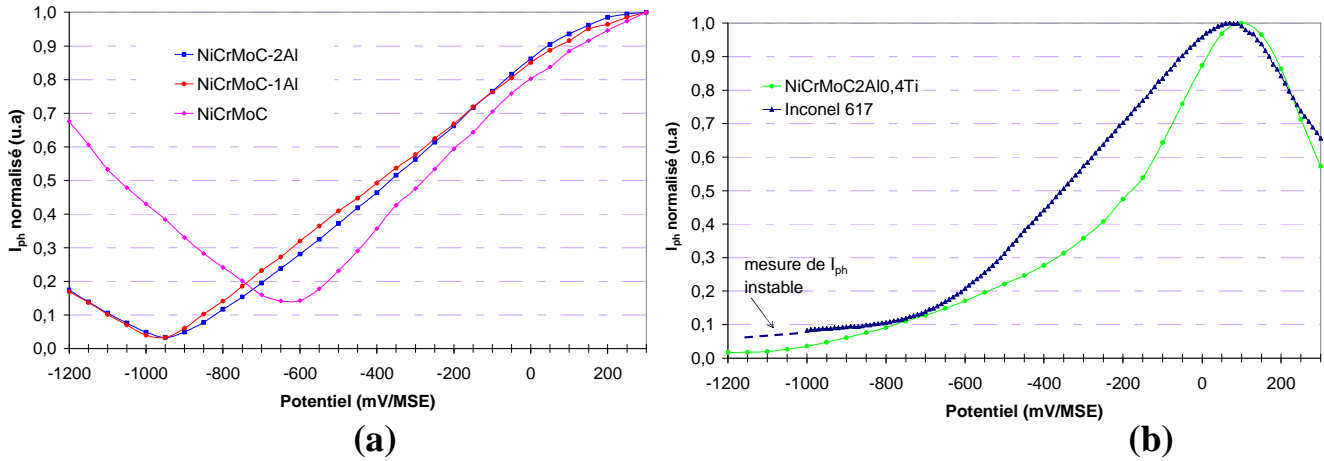


Figure 70 : Photocaractéristiques en potentiel de la couche d'oxyde formée sur : (a) les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et (b) sur l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti et Inconel 617 testés sous une moyenne pression partielle en vapeur d'eau après un essai à 850°C (20h)

Les photocaractéristiques de la figure 70-a présentent de fortes variations de la valeur du module du photocourant autour d'une valeur minimale non nulle. L'allure des photocaractéristiques en « V » est typique des oxydes faiblement dopés en défauts ponctuels. Cependant, pour un oxyde stoechiométrique, la valeur minimale mesurée du module du photocourant doit être nulle car la variation du photocourant est décrite par une loi linéaire en fonction du potentiel appliqué, comme présenté à la figure 71-a. Dans notre cas et surtout pour l'alliage modèle NiCrMoC la valeur minimale du module du photocourant est différente de zéro. Dans le cas d'une couche duplex de chromine, le type de semi-conduction de la couche interne (structure équiaxe) et externe (structure colonnaire) de la chromine est respectivement de type  $n$  et de type  $p$  [94-96]. De ce fait, nous allons faire l'hypothèse d'un photocourant qui serait la somme des contributions de deux phases semi-conductrices, types  $n$  et  $p$ , comme présentée à la figure 71-b.

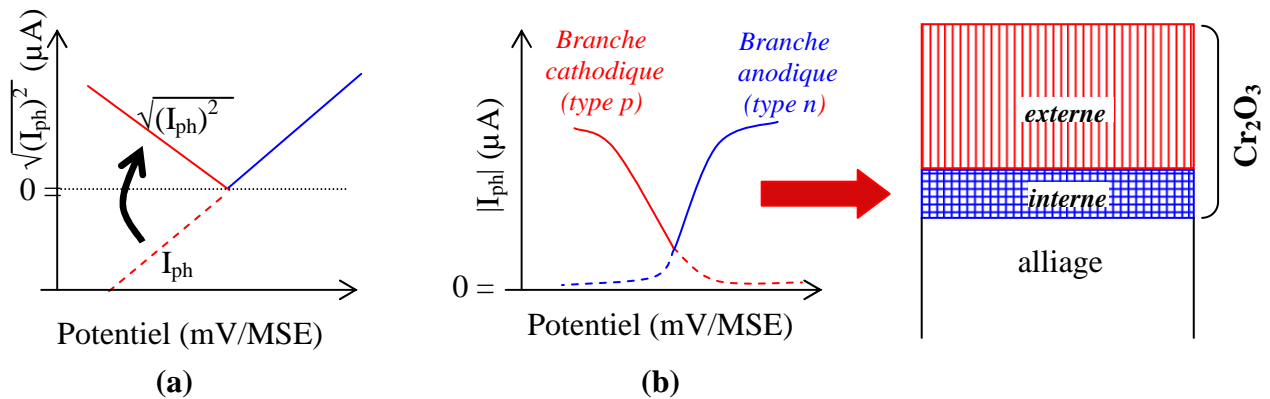


Figure 71 : Comparaison entre : (a) la photocaractéristique en potentiel obtenu à partir d'un oxyde stoechiométrique de type « V » et (b) la photocaractéristique en potentiel de l'oxyde formée sur les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al qui peut s'interpréter comme la combinaison de deux types de semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$  correspondant à une couche de chromine duplex.

L'introduction du titane (NiCrMoC-2Al-0,4Ti) dans la couche d'oxyde conduit à une réponse photo-électrochimique différente de celles obtenues avec les alliages modèles sans titane (figure 70-b). Ici, le semi-conducteur (la couche d'oxyde) est de type  $n$  ce qui signifie que les couches d'oxyde interne et externe ont toutes les deux la même semi-conductivité.

Le dopage de type  $n$  par introduction du titane dans la chromine s'interprète dans le domaine des semi-conducteurs comme une augmentation des porteurs de charge qui sont, ici, les électrons. Pour qu'il existe un électron excédentaire, libre de mouvoir dans l'oxyde de chrome, il faut que le titane possède une valence supérieure à celle du chrome comme par exemple  $Ti^{4+}$ . Cet effet dopant du titane dans la chromine, déjà observé par certains auteurs [97, 98], est retrouvé dans l'analyse de la photocaractéristique en potentiel de l'Inconel 617 (type  $n$ ) (figure 70-b).

Nous montrons une fois de plus l'importance du titane dans le comportement de l'Inconel 617. Ainsi, nous concluons que le dopage de la chromine par le titane permet une croissance d'une couche d'oxyde externe ne permettant plus au gaz d'avoir un accès à l'interface métal/oxyde.

#### Conclusion :

L'étude photo-électrochimique réalisée avec l'Inconel 617 et avec les alliages modèles apporte une contribution à la compréhension des mécanismes de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. La détermination de l'énergie du gap de la couche d'oxyde permet de retrouver les deux énergies caractéristiques d'une chromine duplex avec une couche interne équiaxe que l'on considèrera très fine ( $< 25$  nm) et une couche externe colonnaire. De plus, la détermination du type de semi-conduction des couches d'oxyde permet de montrer que seul l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti a un comportement similaire à l'Inconel 617. Le dopage de la chromine par le titane induirait une croissance d'une couche d'oxyde ne permettant plus au gaz d'avoir accès à l'interface métal/oxyde.

### ***III.4.3 Modélisation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617***

Dans les atmosphères d'hélium impur étudiées, la croissance de la couche d'oxyde est due à plus de 92 % à la vapeur d'eau comme l'atteste le bilan de matière. La vapeur d'eau a donc un rôle primordial dans la formation d'une couche d'oxyde d'autant plus qu'elle pilote également la vitesse d'oxydation du chrome à la surface de l'Inconel 617. Pour modéliser la loi de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 nous adoptons la démarche suivante qui consiste à confronter la prise de masse liée à l'oxydation par la vapeur d'eau à un modèle cinétique le plus approprié.

#### **III.4.3.1 Hypothèse de travail**

Pour mener à bien ce travail de modélisation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 des hypothèses de travail sont nécessaires :

- la prise de masse qui permettra d'ajuster le modèle cinétique de croissance de la couche d'oxyde sera la prise de masse liée à l'oxydation par la vapeur d'eau autrement dit à la production d'hydrogène ( $m(O)_{H_2}$ ) qui est donnée à partir de l'équation (Eq. 9) ;



- la modélisation cinétique se fera à température constante donc seule la prise de masse acquise lors du palier à 850°C sera prise en compte ;
- la prise de masse liée à l'oxydation interne est considérée comme nulle durant le palier de 20 heures à 850°C. Autrement dit, nous supposons que toute l'oxydation interne a eu lieu lors de la montée en température à 850°C ;
- la couche d'oxyde formée est supposée avoir une épaisseur homogène et être adhérente au substrat métallique. Le cas d'une couche d'oxyde duplex n'est pas envisagée ici du fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde interne est très faible devant celle de la couche d'oxyde externe ;
- compte tenu de l'allure de type « parabolique » des courbes de prise de masse, le régime limitant devra faire intervenir une diffusion dans une couche d'épaisseur croissante.

### III.4.3.2 Expression de la vitesse d'oxydation par H<sub>2</sub>O

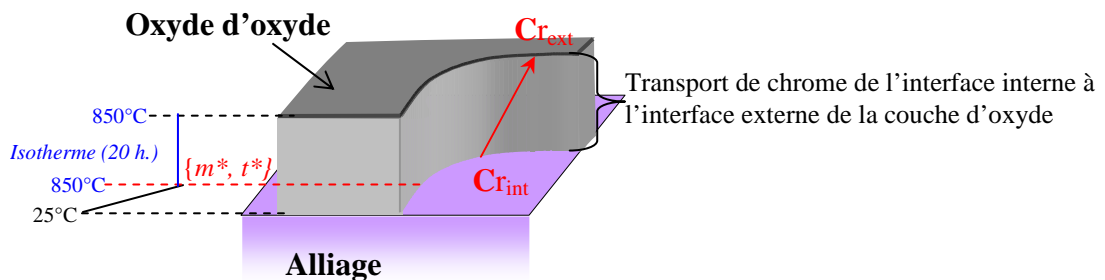
#### III.4.3.2.1 Modèle cinétique n°1 : régime de diffusion pur

A température fixe, lorsque la vitesse d'oxydation ralentit après la formation initiale d'une fine couche d'oxyde adhérente et compacte, le modèle cinétique le plus fréquemment rencontré est celui d'un régime diffusionnel. Le ralentissement serait lié à un processus de transports de matière, ici le chrome, à travers une couche d'oxyde d'épaisseur croissante (figure 72). L'expression de la vitesse de prise de masse en régime limitant de diffusion s'écrit [99]:

$$v_{dif.} = \frac{dm(O)_{H_2}}{dt} = \frac{k_p}{2.m(O)_{H_2}} \quad (\text{Eq. 24})$$

avec  $m(O)_{H_2}$  le gain de masse lié à l'apport d'oxygène via la vapeur d'eau ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) à un instant  $t$  (min.) et  $k_p$  est la constante cinétique parabolique ( $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{min}^{-1}$ ).

Dans la suite de ce mémoire, le gain de masse lié à la vapeur d'eau sera noté  $m$ . De la même façon, nous désignerons par  $m^*$  le gain de masse correspondant au début du palier de température de 20 heures à 850°C, c'est-à-dire au temps  $t^*$ .



**Figure 72 : Croissance d'une couche d'oxyde selon un régime diffusionnel : modèle cinétique n°1.**

L'intégration de l'équation (Eq. 24) dans l'intervalle de temps  $\{t^*, t\}$  et pour  $\{m, m^*\}$  donne :

$$m^2 - m^{*2} = k_p . (t - t^*) \quad (\text{Eq. 25})$$

L'équation (Eq. 25) peut se mettre sous la forme d'un polynôme du second degré de variable  $m$  donnée par :

$$A.m^2 + B.m + C = t \quad (\text{Eq. 26})$$

dont les coefficients sont définis par :

$A$	$B$	$C$
$\frac{1}{k_p}$	0	$t^* - \frac{m^{*2}}{k_p}$

Tableau 22 : Valeurs de  $A$ ,  $B$  et  $C$  du polynôme  $A.m^2 + B.m + C = t$  pour le modèle cinétique n°1.

Pour juger de la validité du modèle cinétique n°1, nous ajustons les courbes de gain de masse liées à l'oxydation d'une moyenne et d'une forte teneur en vapeur d'eau par le polynôme du second degré avec comme restriction  $A > 0$  et  $B = 0$ , le signe de  $C$  étant soit positif ou soit négatif (figure 73).

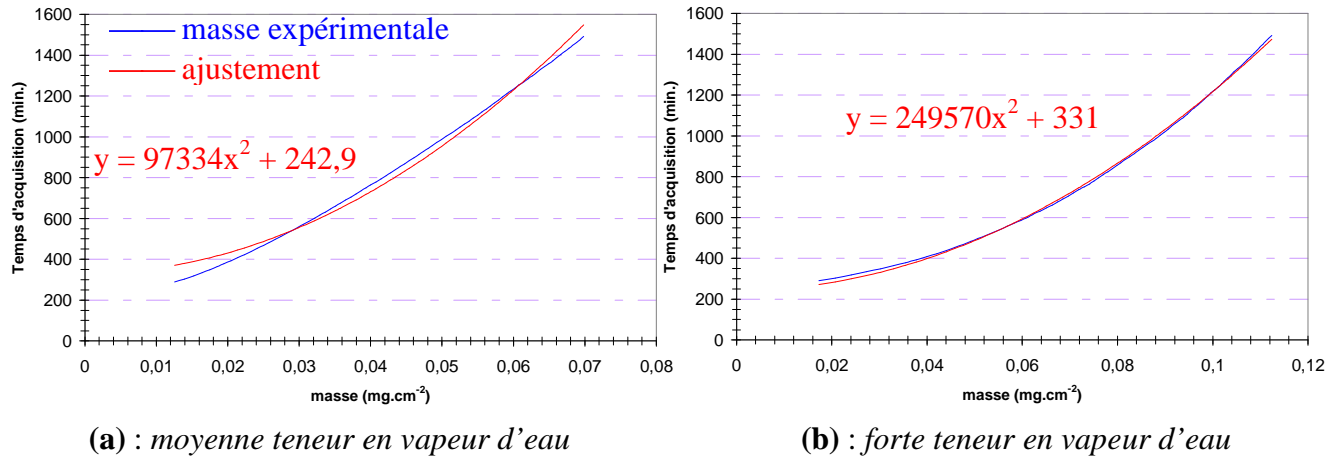


Figure 73 : Ajustement de la prise de masse liée à la consommation de la vapeur d'eau par la fonction polynomiale suivante  $A.m^2 + B.m + C = t$  dont les signes des coefficients  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont donnés par le modèle cinétique n°1 : (a) cas d'une moyenne teneur en vapeur d'eau (4 µbar) ; (b) cas d'une forte teneur en vapeur d'eau (21 µbar).

L'ajustement par une loi parabolique semble satisfaire la prise de masse liée à une forte teneur en vapeur d'eau ce qui n'est pas le cas avec une moyenne teneur en vapeur d'eau. Monceau *et al.* [100] montrent que la croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par un processus purement diffusionnel est généralement un cas limite puisqu'il n'est pas rare d'obtenir des cinétiques qui dévient de ces comportements théoriques [99]. Une loi cinétique mixte introduisant à la fois une étape de diffusion et une étape d'interface est généralement plus appropriée pour définir la cinétique de croissance d'une couche d'oxyde. Nous allons prendre en considération cette nouvelle hypothèse pour reformuler l'expression de la vitesse du modèle n°1.

*III.4.3.2.2 Modèle cinétique n°2 : régime cinétique mixte d'interface et de diffusion*

Le modèle cinétique n°2 suppose que la couche d'oxyde se forme selon un régime mixte. Dans ce cas là, l'inverse de la vitesse, appelée lenteur, de la réaction globale est égale à la somme des lenteurs de chacun des processus limitants considéré seul.

$$\frac{1}{v_{mixte}} = \frac{1}{v_{dif.}} + \frac{1}{v_{interf.}} \quad (\text{Eq. 27})$$

où  $v_{interf.}$  et  $v_{dif.}$  sont les expressions de vitesses données par les cas purs d'interface et de diffusion respectivement.

En remplaçant les expressions de  $v_{dif.}$  par l'équation (Eq. 24) et  $v_{interf.}$  par  $k_l$  [90] avec  $k_l$  la constante cinétique linéaire, on obtient :

$$v_{tot.} = \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{2.m}{k_p}} \quad (\text{Eq. 28})$$

L'intégration de temps entre  $t^*$  et  $t$  et de la masse entre  $m$  et  $m^*$  donne :

$$\left[ \frac{m^2 - m^{*2}}{k_p} \right] + \frac{m - m^*}{k_l} = t - t^* \quad (\text{Eq. 29})$$

L'identification membre à membre par rapport à un polynôme du second degré permet d'aboutir aux expressions de  $A$ ,  $B$  et  $C$  du tableau 23.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
$\frac{1}{k_p}$	$\frac{1}{k_l}$	$t^* - \frac{m^*}{k_l} - \frac{m^{*2}}{k_p}$

**Tableau 23 : Valeurs de A, B et C du polynôme  $A.m^2 + B.m + C = t$  pour le modèle cinétique n°2.**

L'ajustement des courbes expérimentales par un polynôme du second degré avec  $A$  et  $B$  positifs ( $C$  n'étant pas fixé) n'est satisfaisant que dans le cas de l'expérience réalisée sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (figure 74). Dans le cas d'une forte teneur en vapeur d'eau, en imposant le signe de  $B$  positif cela conduit à une valeur de  $B$  nulle (voir figure 73-b).

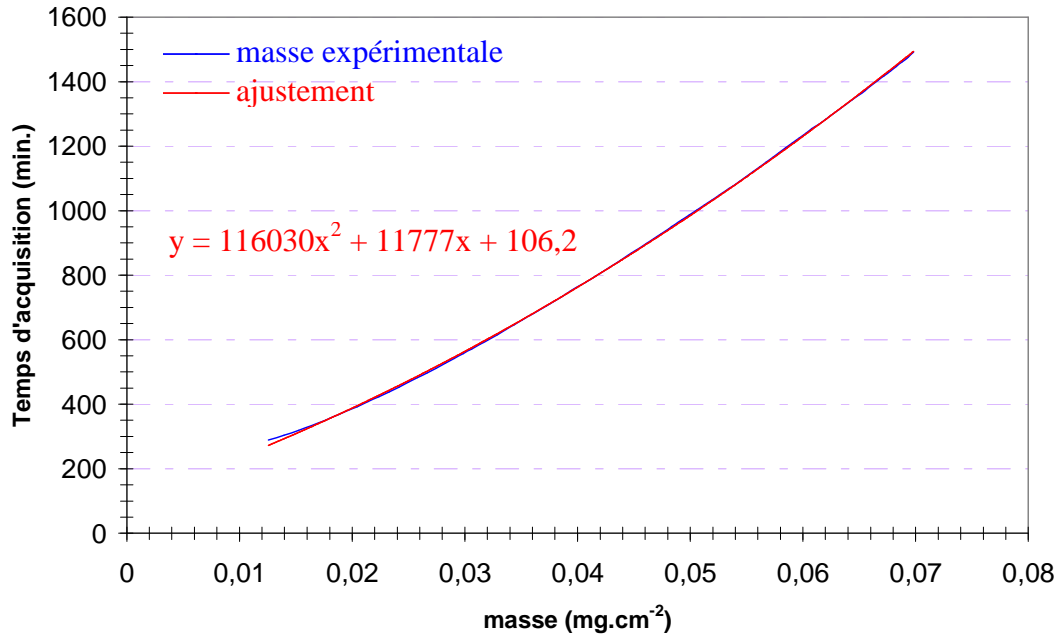


Figure 74 : Ajustement de la prise de masse liée à la consommation d'une moyenne (4 µbar) teneur en vapeur d'eau par la fonction polynomiale suivante  $A.m^2 + B.m + C = t$  dont les signes des coefficients  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont donnés par le modèle cinétique n°2.

Avec ce modèle cinétique, la croissance de la couche d'oxyde sous 4 µbar de vapeur d'eau serait contrôlée par un régime cinétique mixte avec une étape de diffusion et d'interface caractérisée respectivement par les valeurs  $k_p = 8,61.10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{min}^{-1}$  et  $k_l = 8,49.10^{-5} \text{ mg}.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ .

#### III.4.3.2.3 Discussion des modèles cinétiques

Les deux modèles cinétiques de croissance de la couche d'oxyde proposés auparavant conduisent à exprimer la loi cinétique sous la forme :

$$A.m^2 + B.m + C = t \quad (\text{Eq. 26})$$

Parmi les constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$  (tableau 24) seule la constante  $A$  est indépendante du régime cinétique et se définit comme l'inverse de la constante de vitesse parabolique  $k_p$ . L'identification des deux autres constantes  $B$  et  $C$ , dont seule la constante  $B$  a une signification physique, va dépendre du modèle cinétique choisi. Dans le cas d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, nous avons montré que le modèle de croissance de la couche d'oxyde faisait intervenir deux étapes limitantes, l'une diffusionnelle et l'autre interfaciale. Ce modèle cinétique ne peut plus être appliqué dans le cas d'une forte teneur en vapeur d'eau mais nous avons montré qu'un régime pur de diffusion semblait satisfaire à l'expérience. Le passage entre ces deux modèles cinétiques selon la teneur en vapeur d'eau suppose d'une part, que l'étape limitante d'interface est dépendante de la teneur en vapeur d'eau et d'autre part, que la vitesse de l'étape d'interface augmente rapidement avec la teneur en vapeur d'eau de sorte qu'elle ne soit plus limitante dans le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sous une forte teneur en vapeur d'eau.

modèle	Loi cinétique	A	B	C	Teneur de vapeur d'eau	
					Moyenne	Forté
1	$m^2 - m^{*2} = k_p \cdot (t - t^*)$	$\frac{1}{k_p}$	0	$t^* - \frac{m^{*2}}{k_p}$	NON	OUI
2	$\left[ \frac{m^2 - m^{*2}}{k_p} \right] + \frac{m - m^*}{k_l} = k_p \cdot (t - t^*)$	$\frac{1}{k_p}$	$\frac{1}{k_l}$	$t^* - \frac{m^*}{k_l} - \frac{m^{*2}}{k_p}$	OUI	NON

Tableau 24 : Lois cinétiques de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 obtenues dans les cas d'un régime purement parabolique (modèle n°1) et dans le cas d'un régime mixte d'interface et de diffusion lorsque la couche d'oxyde est non duplex (modèle n°2).

Bien que nous proposons un modèle cinétique de la croissance de la couche d'oxyde en fonction de la teneur en vapeur d'eau, nous recommandons de vérifier la cohérence de ces modèles cinétiques pour des temps d'oxydation beaucoup plus long que 20 heures à 850°C. Dans le cas où les modèles cinétiques proposés ne permettent plus d'avoir un ajustement convenable avec l'expérimental il faudra non plus envisager une simple couche d'oxyde mais une couche d'oxyde duplex comme l'a suggéré nos résultats expérimentaux.

#### III.4.3.3 Détermination des $k_p$ et de $k_l$ en fonction de la teneur en vapeur d'eau

La variation de la constante de vitesse de l'étape de diffusion ( $k_p$ ) déterminée à partir du modèle cinétique n°2 en fonction de la teneur en vapeur d'eau est présentée à la figure 75.

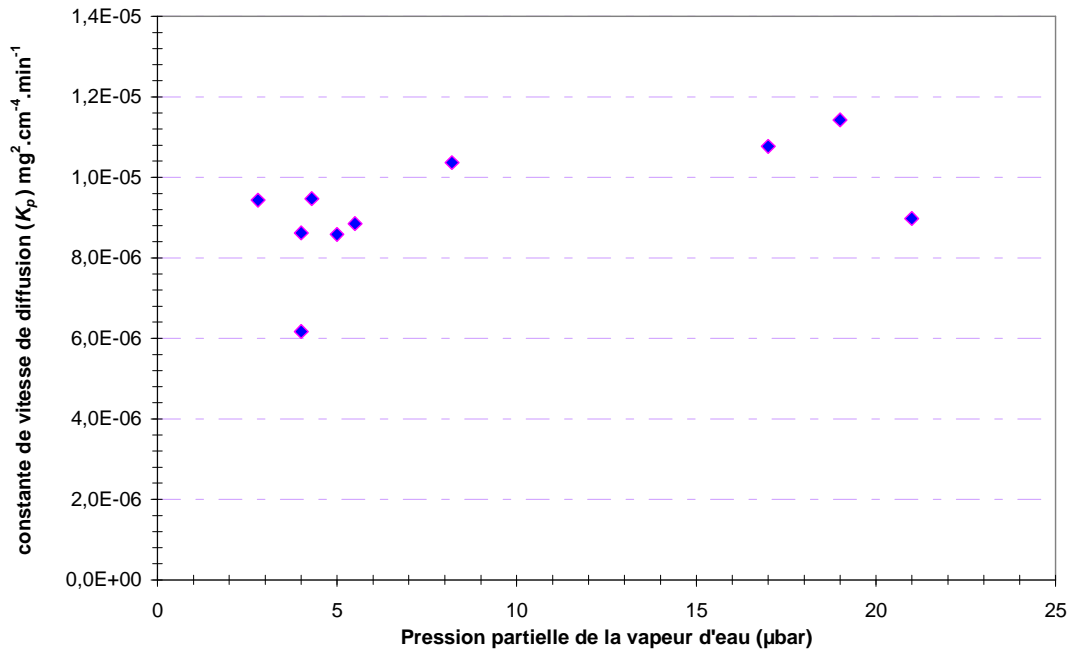


Figure 75 : Variation de la constante de vitesse de diffusion ( $k_p$ ) en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau.

A partir de ce graphe, la constante cinétique parabolique  $k_p$  ne dépend pas de la teneur en vapeur d'eau contrairement à la constante cinétique linéaire  $k_l$ , présentée à la figure 76. La constante cinétique linéaire augmente quand la teneur en vapeur d'eau croît.

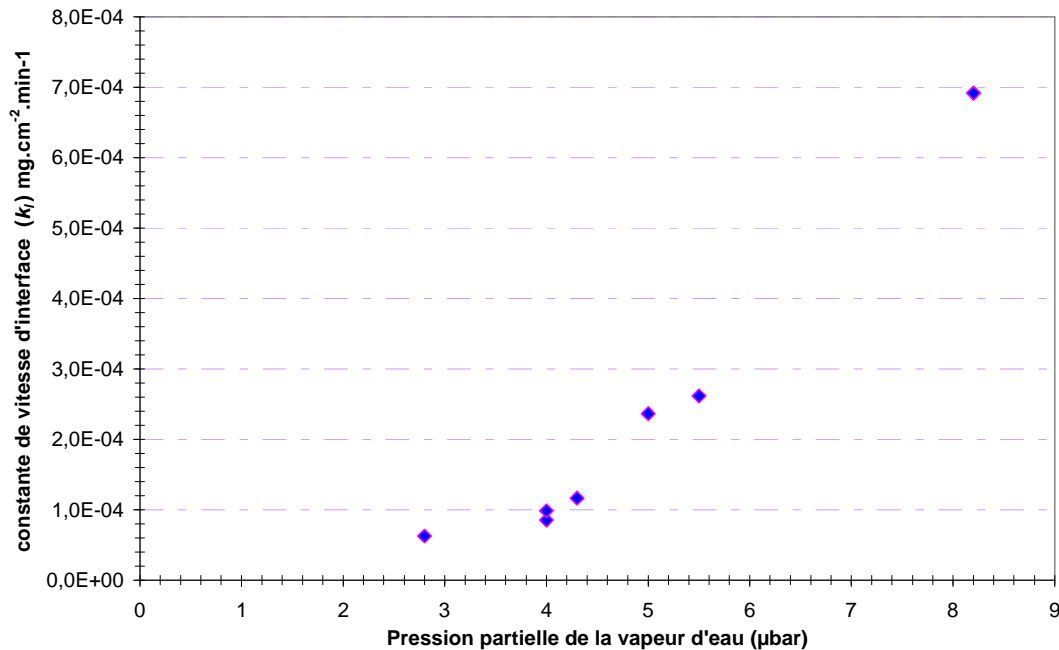


Figure 76 : Variation de la constante de vitesse d'interface ( $k_l$ ) en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau.

#### III.4.3.4 Proposition du mécanisme réactionnel

##### III.4.3.4.1 Ecriture du mécanisme réactionnel

Pour écrire un mécanisme réactionnel décrivant la croissance externe de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 il faut avant tout déterminer le défaut ponctuel prépondérant. Dans le cas d'une croissance externe, deux défauts peuvent être considérés : soit la lacune de chrome ( $V_{Cr}$ ), soit le chrome interstitiel ( $Cr_i$ ). Dans le cas de la lacune de chrome, formée à l'interface oxyde/gaz, la constante cinétique parabolique dépendrait de la pression partielle en vapeur d'eau. Dans le cas du chrome interstitiel, formé à l'interface métal/oxyde, la constante cinétique parabolique ne dépendrait en aucun cas de la pression partielle en vapeur d'eau. Ces deux cas, présentés à la figure 77, montre que nous devons choisir le chrome interstitiel comme le défaut ponctuel prépondérant dans la croissance externe de la couche d'oxyde puisque la constante cinétique parabolique  $k_p$  est indépendante de  $PH_2O$  (voir figure 75).

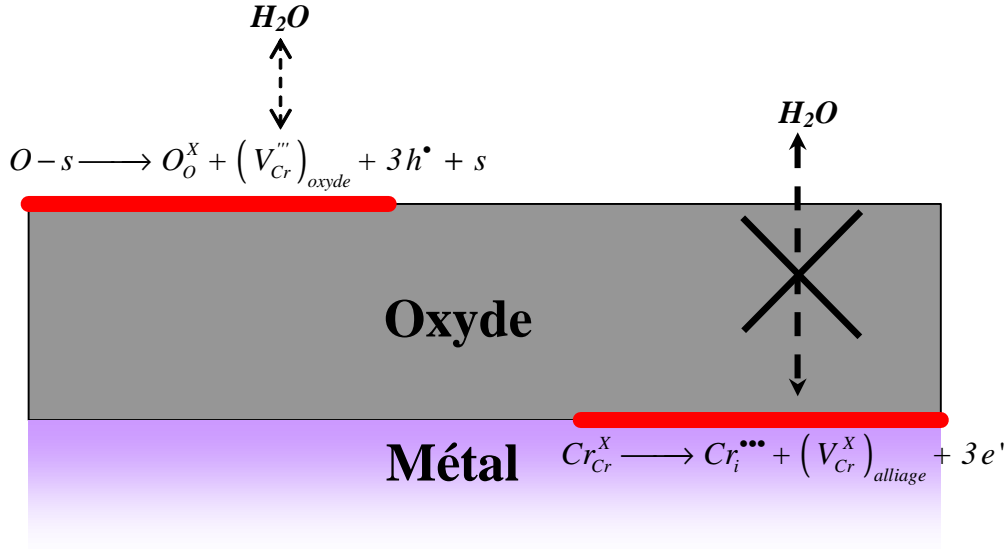


Figure 77 : Formation du défaut ponctuel dans le cas d'une croissanc externe d'une couche d'oxyde.

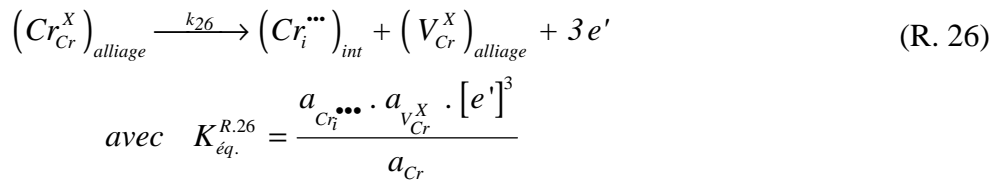
Le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde externe supposé comme étant de la chromine se décompose en plusieurs étapes élémentaires qui sont les suivantes :

- **La chimi-sorption : étapes d'interface externe**

Les réactions d'adsorption de la vapeur d'eau à la surface de la couche d'oxyde sont données au paragraphe III.3.3.

- **Demi-réaction interne : étape d'interface**

Selon la notation de Kröger-Vink [90] le chrome interstitiel s'écrit  $Cr_i'''$ . Ainsi, lorsque le chrome métallique s'incorpore dans l'oxyde sous forme  $Cr_i'''$  à l'interface interne de la couche d'oxyde une lacune métallique est créée dans le métal sous-jacent et impose l'équilibre des charges électriques.



Nous considérons par la suite que l'oxyde est une solution diluée de défauts ponctuels. Dans l'application de la loi d'action de masse relative aux équilibres, nous pourrions considérer l'activité des éléments normaux comme égale à l'unité et assimiler l'activité des défauts ponctuels à leur concentration. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{eq.}^{R.26} = \frac{[Cr_i''']_{int} \cdot [V_{Cr}^X] \cdot [e']^3}{a_{Cr}} \quad (Eq. 30)$$



La condensation des lacunes de chrome provoque les cavités observées en sous-couche comme suit :

$$n(V_{Cr}^X)_{alliage} \xrightarrow{k_{27}} \text{zéro} (\rightarrow \text{cavités}) \quad (\text{R. 27})$$

$$\text{avec } (K_{\text{éq.}}^{R.27})^{1/n} = \frac{1}{[V_{Cr}^X]_{alliage}} \quad (\text{Eq. 31})$$

#### - Diffusion du chrome interstitiel

Le chrome interstitiel à l'interface interne diffuse au travers de la couche vers l'interface externe. Cette étape représente la seule étape de diffusion dans le mécanisme réactionnel.

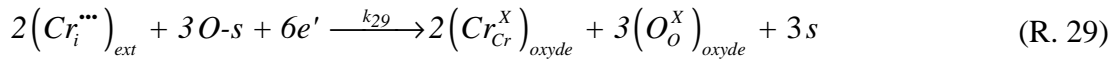
$$(Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})_{int} \cdots > (Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})_{ext} \quad (\text{R. 28})$$

A l'équilibre ou si la diffusion n'est pas limitante alors on a :

$$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]_{int} = [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]_{ext} \quad (\text{Eq. 32})$$

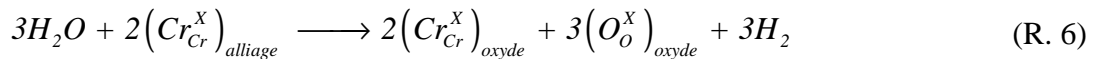
#### - Demi-réaction externe : étape d'interface

A l'interface externe le chrome interstitiel se combine avec l'oxygène adsorbé en surface pour créer une unité de construction de l'oxyde  $Cr_2O_3$ . On désigne par unité de construction le plus petit module permettant de reconstituer le réseau de l'oxyde.



$$\text{avec } K_{\text{éq.}}^{R.29} = \frac{I}{[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]_{ext}^2 \cdot [e']^6} \cdot \left( \frac{\theta_s}{\theta_{O-s}} \right)^3 \quad (\text{Eq. 33})$$

La combinaison linéaire des réactions suivante : 3. (R. 18) + 3. (R. 19) + 3. (R. 20) + 3. (R. 21) + 2. (R. 26) + 2. (R. 27) + (R. 29) permet d'aboutir à la réaction bilan d'oxydation de l'Inconel 617 par la vapeur d'eau :



$$\text{avec } K_{\text{éq.}}^{R.6} = \frac{I}{a_{Cr}} \cdot \left( \frac{PH_2}{PH_2O} \right)^3 = (K_{\text{éq.}}^{R.16} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.17} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.18} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.19})^3 \cdot (K_{\text{éq.}}^{R.26})^2 \cdot (K_{\text{éq.}}^{R.27})^{2/n} \cdot K_{\text{éq.}}^{R.29} \quad (\text{Eq. 34})$$

#### III.4.3.4.2 Expression des vitesses des étapes de diffusion et d'interface du régime mixte

##### - Vitesse de l'étape de diffusion

Dans l'écriture du mécanisme réactionnel proposé, l'étape de diffusion ne peut être que la diffusion du chrome de l'interface interne vers l'interface externe de la couche d'oxyde. La vitesse de diffusion s'exprime à partir de l'expression du flux de diffusion :

$$v_{dif} = \frac{DCr_i^{'''}}{X(t)} \cdot [Cr_i^{'''}]_{int} \cdot S \quad (\text{Eq. 35})$$

où  $DCr_i^{'''}$  est le coefficient de diffusion du chrome,  $X(t)$  l'épaisseur de la couche de diffusion et  $S$  l'aire de la couche que nous prendrons égale à  $1 \text{ cm}^2$ .

En exprimant  $[Cr_i^{'''}]_{int}$  à partir des réactions (R. 26) et (R. 27) on obtient :

$$v_{dif} = \frac{S \cdot DCr_i^{'''}}{X(t) \cdot 3^{3/4}} \cdot (K_{eq}^{R.26})^{1/4} \cdot (K_{eq}^{R.27})^{1/4n} \cdot (a_{Cr})_{alliage}^{1/4} \quad (\text{Eq. 36})$$

En combinant les équations (Eq. 24) et (Eq. 36) on montre que la constante cinétique parabolique est bien indépendante de la pression partielle en vapeur d'eau et prend la valeur moyenne de  $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$  (figure 78).

$$k_p = \frac{2m \cdot S \cdot DCr_i^{'''}}{X(t) \cdot 3^{3/4}} \cdot (K_{eq}^{R.26})^{1/4} \cdot (K_{eq}^{R.27})^{1/4n} \cdot (a_{Cr})_{alliage}^{1/4} \quad (\text{Eq. 37})$$

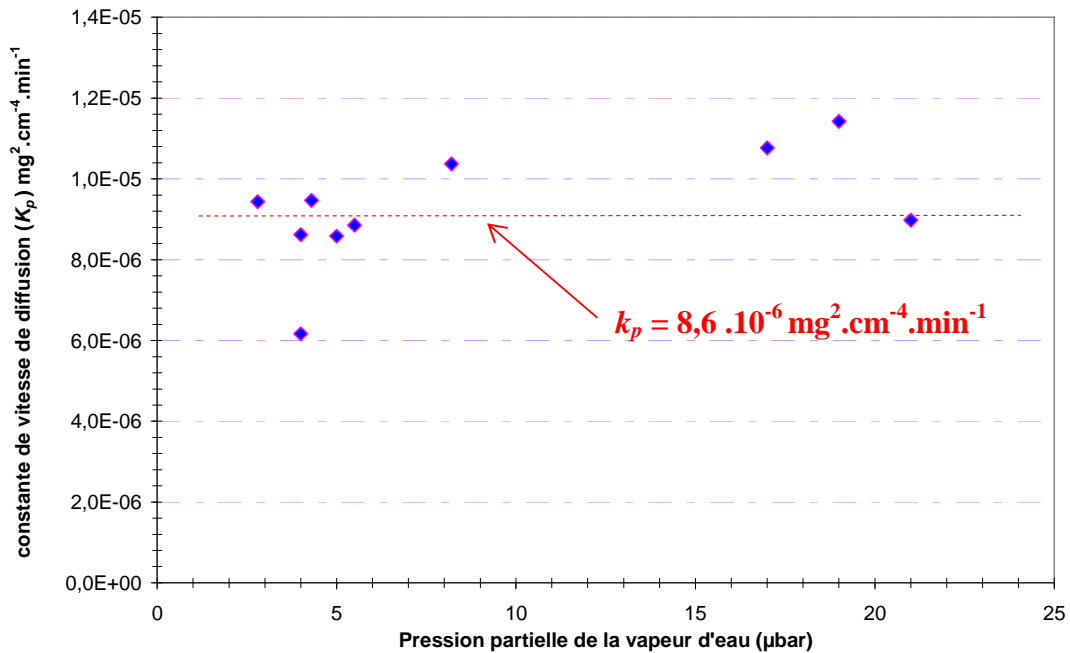
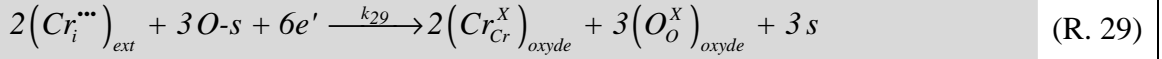


Figure 78 : Estimation de la constante cinétique parabolique  $k_p$ .

- Vitesse de l'étape d'interface

La variation de la constante de vitesse linéaire  $k_l$  en fonction de la teneur en vapeur d'eau indique que l'étape limitante doit se dérouler à l'interface externe. Lors de l'établissement du modèle cinétique de la consommation du monoxyde de carbone, nous avons montré que les réactions d'adsorption de la vapeur d'eau à la surface de la couche d'oxyde n'étaient pas limitantes. Ainsi, l'étape limitante d'interface est la réaction (R. 29) :



$$v_{R.26} = k_{26} \cdot 3^6 \cdot (Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})_{ext}^8 \cdot \left[ \frac{PH_2O \cdot \alpha}{K_{eq}^{R.16} \cdot \sqrt{K_{eq}^{R.18}} \cdot PH_2O \left( PH_2 + K_{eq}^{R.17} \cdot \sqrt{K_{eq}^{R.18}} \cdot PH_2 + K_{eq}^{R.17} \cdot K_{eq}^{R.18} \cdot K_{eq}^{R.19} \right) + \beta} \right]^3 \quad (Eq. 38)$$

avec  $\alpha = K_{eq}^{R.16} \cdot K_{eq}^{R.17} \cdot (K_{eq}^{R.18})^{3/2} \cdot K_{eq}^{R.19}$

$$\beta = K_{eq}^{R.17} \cdot PH_2 \left( \sqrt{K_{eq}^{R.18}} + \sqrt{PH_2} \right)$$

Tableau 25 : Expression de la vitesse de l'étape d'interface externe.

A partir de l'expression (Eq. 38), pour obtenir une augmentation de la constante cinétique linéaire (qui est égale à la vitesse d'après (Eq. 27)) nous devons faire l'hypothèse suivante :

$$K_{eq}^{R.16} \cdot \sqrt{K_{eq}^{R.18}} \cdot PH_2O \left( PH_2 + K_{eq}^{R.17} \cdot \sqrt{K_{eq}^{R.18}} \cdot PH_2 + K_{eq}^{R.17} \cdot K_{eq}^{R.18} \cdot K_{eq}^{R.19} \right) \ll \beta$$

Avec une telle supposition, la vitesse de l'étape d'interface est donnée par :

$$v_{R.26} = k_l = k_{26} \cdot 3^6 \cdot (Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})_{ext}^8 \cdot \left[ \frac{PH_2O \cdot K_{eq}^{R.16} \cdot (K_{eq}^{R.18})^{3/2} \cdot K_{eq}^{R.19}}{PH_2 \left( \sqrt{K_{eq}^{R.18}} + \sqrt{PH_2} \right)} \right]^3 \quad (Eq. 39)$$

La vitesse de l'étape d'interface est une fonction cubique en  $PH_2O$  ce qui est en accord avec l'expérimental comme le montre la figure 79.

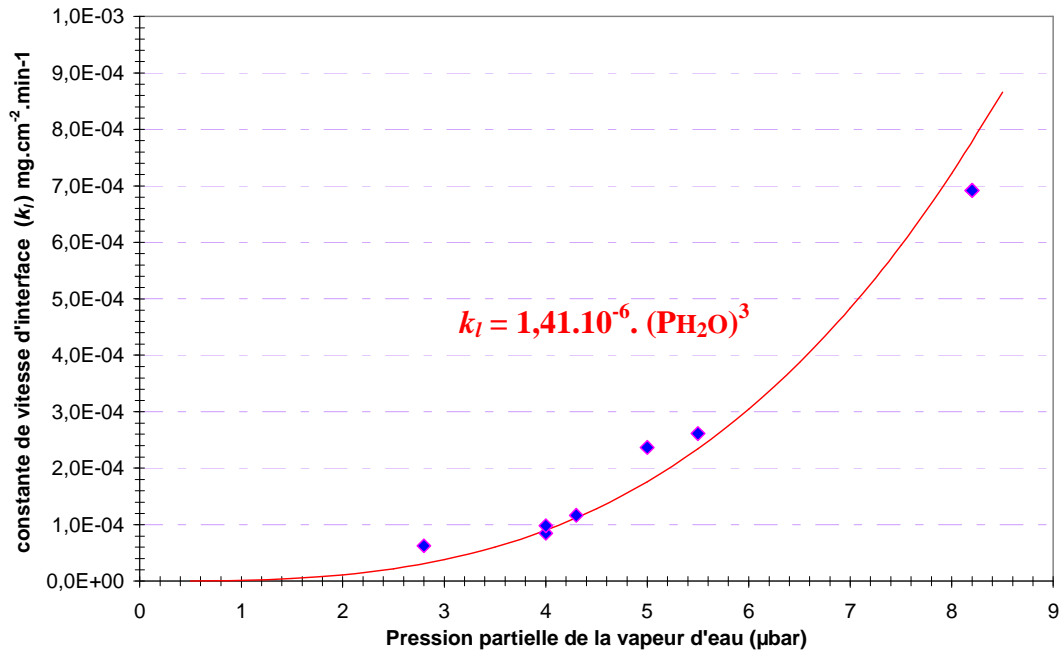


Figure 79 : Estimation de la constante cinétique linéaire  $k_l$ .

Cette évolution est cohérente avec notre hypothèse de départ à savoir que l'étape d'interface n'est plus limitante dans le cas d'une forte teneur en vapeur d'eau (figure 80).

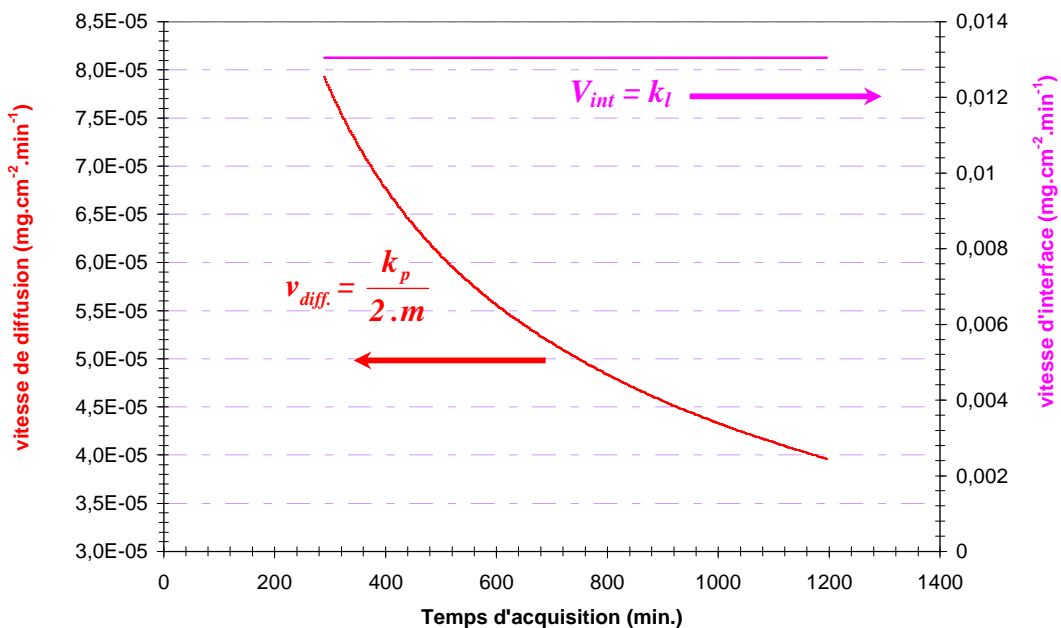


Figure 80 : Comparaison des vitesses d'interface et de diffusion de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 dans le cas d'une atmosphère d'hélium impur composé de 21  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 15  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

En reportant à la figure 81 les vitesses des deux étapes limitantes obtenues dans le cas de l'Inconel 617 (essai sous une moyenne teneur en vapeur d'eau, voir paragraphe III.1.1.1), nous remarquons que c'est l'étape d'interface qui impose sa vitesse sur les 12 premières heures

d'oxydation à 850°C. Ensuite, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde sera imposée par l'étape de diffusion à savoir la diffusion du chrome à travers la couche d'oxyde.

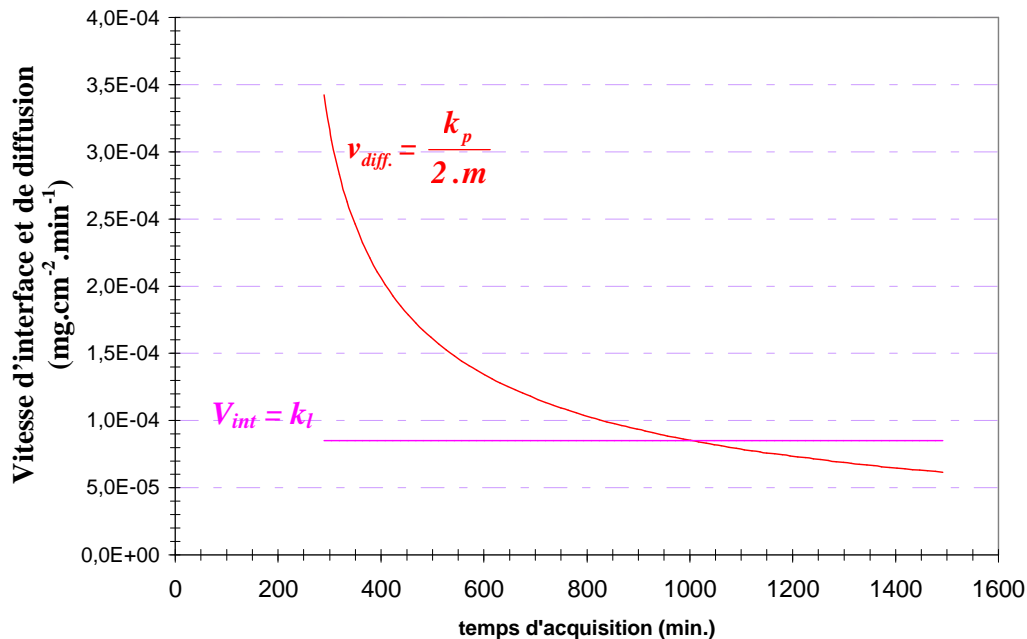


Figure 81 : Evolution des vitesses d'interface et de diffusion du régime mixte de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 formée sous 4 µbar de vapeur d'eau, 130 µbar d'hydrogène et 14 µbar de monoxyde de carbone durant 20 heures à 850°C.

#### III.4.3.5 Conclusion

En déterminant le défaut ponctuel comme étant le chrome en position interstitielle d'après l'évolution de la constante cinétique parabolique  $k_p$ , nous avons proposé un mécanisme réactionnel de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. Ce mécanisme est décrit en quatre étapes élémentaires dont la première se résume à des réactions de chimi-sorption de la vapeur d'eau à l'interface externe de la couche d'oxyde (étape n°1 de la figure 82). La deuxième étape consiste à l'incorporation du chrome de l'alliage au niveau de l'interface interne de la couche d'oxyde. Le départ du chrome de l'alliage vers la couche d'oxyde crée une lacune de chrome qui sous l'effet d'une accumulation engendre, en sous-couche, des cavités que nous avons révélées expérimentalement. Le chrome en position interstitielle dans la chromine diffuse de l'interface interne vers l'interface externe (étape n°3) pour ensuite créer une unité de construction de chromine avec l'oxygène adsorbé en surface (étape n°4).

La modélisation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 dans la gamme de 3 µbar à 10 µbar consiste à envisager un régime mixte d'interface et de diffusion. L'étape d'interface externe est la réaction entre l'oxygène adsorbé et le chrome interstitiel dont la constante  $k_l$  varie en fonction de la teneur en vapeur d'eau selon une loi cubique. L'étape de diffusion correspond à la diffusion du chrome en position interstitielle de l'interface interne vers l'interface externe de la couche d'oxyde avec une constante parabolique  $k_p$  indépendante de la teneur en vapeur d'eau.

Le mécanisme proposé ne peut pas être validé pour la forte teneur en vapeur d'eau puisque dans ce cas seule l'étape de diffusion est à prendre en considération.

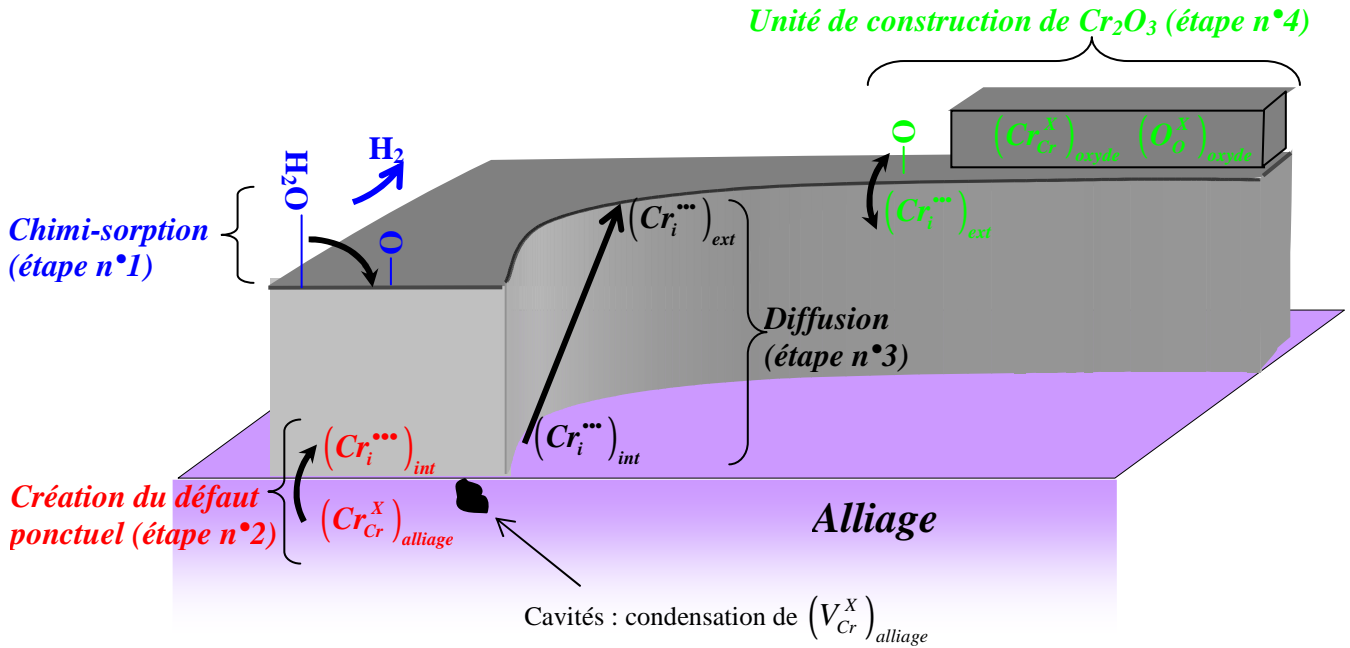


Figure 82 : Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617.

### III.5 Conclusion

Pour comprendre les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde à la surface de l'Inconel 617 sous hélium impur, nous avons mené une étude qui avait deux objectifs. Le premier était de déterminer le rôle de la vapeur d'eau et du monoxyde de carbone sur le processus d'oxydation de l'Inconel 617. Pour ce faire, nous avons réduit l'atmosphère d'hélium impur aux trois impuretés gazeuses suivantes : la vapeur d'eau, l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Le second objectif, était d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur la croissance de la couche d'oxyde en étudiant notamment l'influence de deux éléments mineurs d'addition qui étaient l'aluminium et le titane. Cette étude phénoménologique s'est appuyée sur les alliages modèles suivants NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti. Tous les essais ont été réalisés à 850°C sur une durée de 20 heures.

Lors d'un essai avec l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (4 µbar), 130 µbar d'hydrogène et 15 µbar de monoxyde de carbone, les points remarquables ont été les suivants.

Le suivi des évolutions des impuretés gazeuses au cours des essais a indiqué que la participation du monoxyde de carbone dans le processus d'oxydation était minoritaire. Cette conclusion reste vraie si la pression partielle en monoxyde de carbone est 12 fois supérieure à celle en vapeur d'eau. La vapeur d'eau, principale impureté oxydante, a favorisé la croissance d'une couche d'oxyde d'épaisseur moyenne de 0,3 µm caractérisée par la présence de protrusions d'oxydes dues à une déformation de l'interface métal/oxyde. Les observations de surface ont montré que la structure des protrusions d'oxyde ainsi que de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains était poreuse, semblable à celle d'une « mousse » alors que le reste de la couche d'oxyde était formée de petites cristallites. La porosité accrue observée dans les régions précédentes de la couche d'oxyde n'était pas représentative du volume puisque les observations

en coupe transverse ont révélé une couche d'oxyde plutôt dense à l'échelle du MEB. Les analyses chimiques de la couche d'oxyde ont indiqué que l'oxyde était à base de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) avec de faibles enrichissements en titane et en aluminium. Du côté externe de la couche, un enrichissement en silicium et en manganèse ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) a été noté. L'alumine a aussi été détectée mais sous la forme d'un film discontinu à l'interface métal/oxyde. Selon des considérations thermodynamiques, l'oxydation préférentielle de l'aluminium par rapport au chrome montre que la croissance de la couche d'oxyde de chrome était majoritairement externe. La sous-couche qui a aussi été observée a révélé la présence de cavités et des oxydes internes d'aluminium sous la forme de veines intergranulaires et intragranulaires (profondeur affectée  $\sim 5 \mu\text{m}$ ).

Pour compléter la caractérisation de la couche d'oxyde, nous avons mené une étude photo-électrochimique qui a permis d'apporter une véritable contribution dans la compréhension de la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. Elle a permis de signer deux énergies de gap typiques d'une couche d'oxyde duplex de chromine. La valeur de 2,99 eV est liée à une structure interne équiaxe, formée à un bas potentiel d'oxygène et la valeur de 3,55 eV est liée à une structure externe colonnaire, formée à un haut potentiel d'oxygène. Comme l'observation de la structure duplex de la couche d'oxyde n'a pu être faite pour des grossissements acceptables au MEB, nous avons estimé selon nos clichés MEB que l'épaisseur de la couche interne devait être faible, inférieure à 25 nm. La photo-électrochimie a permis également de déterminer le type de semi-conduction qui prédomine dans les couches d'oxyde. Il en ressort que pour les deux couches, interne et externe, le type de semi-conduction est  $n$ .

Le passage d'une moyenne vers une forte teneur en vapeur d'eau a eu les conséquences suivantes :

- consommation de monoxyde de carbone inhibée ;
- augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $0,45 \mu\text{m}$  ;
- une concentration massique en manganèse et en titane dans la couche d'oxyde légèrement plus prononcée ;
- une taille de cavités en sous-couche plus importante ;
- une diminution de la concentration massique du chrome à l'interface métal/oxyde (de 17 % à 15,5 % d'après l'analyse SDL et de 18 % à 16 % d'après un pointé EDS) ;
- augmentation de la population des veines d'oxyde interne sans que la profondeur affectée soit augmentée.

Pour rendre compte de l'influence de la vapeur d'eau sur la consommation du monoxyde de carbone nous avons proposé, à partir de nos résultats expérimentaux, un mécanisme de chimisorption dissociative. La faculté qu'a la vapeur d'eau à s'adsorber à la surface de la couche d'oxyde va diminuer voire inhiber la dissociation du monoxyde de carbone adsorbé à la surface en augmentant le taux de recouvrement à la surface de la couche d'oxyde c'est-à-dire en diminuant le nombre de site d'adsorption disponible.

L'utilisation des alliages modèles à base de NiCrMoC pour compléter ces résultats expérimentaux a permis de cerner l'influence positive de l'aluminium [101] et du titane sur la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. La comparaison des épaisseurs des couches d'oxyde obtenues avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al a mis en avant l'influence de l'aluminium sur la vitesse d'oxydation du chrome. L'ajout progressif d'aluminium a diminué l'épaisseur de couche d'oxyde de  $1,1 \mu\text{m}$  (NiCrMoC) à  $0,65 \mu\text{m}$  (NiCrMoC-2Al). Wei [91] et Stoot [92], qui ont étudié l'influence de l'aluminium sur la croissance de la chromine, ont montré que la formation de particules d'alumine en surface du substrat constituent des sites préférentiels de germination et de croissance de l'oxyde de chrome. Ainsi, l'obtention d'une couche de chromine plus dense se fera pour des temps d'oxydation



beaucoup plus courts et la vitesse de croissance sera d'autant diminuée. Notons tout de même que l'aluminium est aussi responsable de l'oxydation interne pouvant provoquer des évolutions de propriétés physiques et mécaniques de l'alliage sur le long terme. L'étude qui a été réalisée sur l'influence du monoxyde de carbone a servi à démontrer que la couche d'oxyde obtenue avec les alliages modèles contenant 0 %, 1 % et 2 % d'aluminium ne répondaient pourtant pas à toutes les attentes d'une couche d'oxyde à caractère protecteur. Le gaz avait un accès à l'interface métal/oxyde ce qui n'était plus le cas avec l'addition du titane (NiCrMoC-2Al-0,4Ti). Cette différence de comportement de la couche d'oxyde a aussi été notée par le type de semi-conduction de la couche d'oxyde externe. En absence de titane, le type de semi-conduction est *p* alors qu'avec la présence de titane, le type de semi-conduction est *n* comme pour l'Inconel 617. On a conclu que le dopage de la chromine par le titane favorisait une croissance d'une couche d'oxyde à caractère protecteur.

Le dernier point développé dans ce travail concerne la modélisation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde à 850°C par la vapeur d'eau, qui représente 92 % voire 100 % de l'apport d'oxygène dans la formation de la couche d'oxyde selon si la teneur en vapeur est de l'ordre de 4 µbar ou de 21 µbar. A partir de certaines hypothèses (formation d'une seule phase majoritaire : la chromine, couche d'oxyde plane, compacte, sans décohésion,...) nous sommes arrivés à deux modèles cinétiques capables de traduire le comportement cinétique de la croissance de la couche formée sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau.

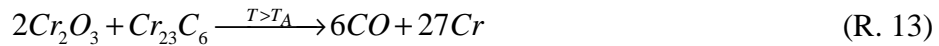
Pour une moyenne teneur en vapeur d'eau, le modèle cinétique décrit la formation d'une couche d'oxyde selon un régime cinétique mixte de diffusion et d'interface. L'étape de diffusion correspond à la diffusion du chrome en position interstitielle dans l'oxyde de l'interface interne vers l'interface externe. Puis l'étape d'interface correspond à la réaction entre l'oxygène adsorbée à la surface de la couche d'oxyde et le chrome en position interstitielle dans l'oxyde. Chaque étape est caractérisée par une constante cinétique. Dans le cas de l'étape de diffusion, la constante cinétique parabolique ( $k_p$ ) est indépendante de la teneur en vapeur d'eau ( $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Dans le cas de l'étape d'interface, la constante cinétique linéaire ( $k_l$ ) est dépendante de la teneur en vapeur d'eau selon une loi cubique ( $k_l = 1,41 \cdot 10^{-6} \cdot \text{PH}_2\text{O}^3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En traçant chacune des vitesses des deux étapes, on s'aperçoit que c'est la vitesse de croissance de la couche d'oxyde à 850°C est dictée d'abord par la vitesse de l'étape d'interface puis par la vitesse de l'étape de diffusion après plus de 10 heures passée à 850°C.

En augmentant la teneur en vapeur d'eau, la vitesse de l'étape d'interface n'est plus limitante de sorte que seule la diffusion du chrome en position interstitielle dans la couche d'oxyde va imposer sa vitesse à l'ensemble du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde.

## **CHAPITRE IV**

# **Destruction de la couche d'oxyde à très haute température**

De nombreux essais réalisés sous l'atmosphère d'hélium impur PNP ont montré que la couche d'oxyde à base de chrome n'était plus stable à très haute température (voir paragraphe I.5). Pour une atmosphère d'hélium impur donnée, Quadakkers *et al.* [7, 9, 60] rapportent l'existence d'une température critique  $T_A$  à partir de laquelle ils enregistrent une forte production de monoxyde de carbone traduisant simultanément la destruction de la couche d'oxyde de chrome et une décarburation du métal sous-jacent. La réaction à l'origine de ce phénomène s'écrit selon [7] :



La condition limite de fonctionnement en température du réacteur est imposée par la pression partielle en monoxyde de carbone qui devient plus stable que la chromine. Si ce cas accidentel peut être évité par un contrôle de la pression partielle en monoxyde de carbone et de la température, ce phénomène n'est pourtant pas entièrement expliqué comme le prouvent les différentes d'interprétations données par Brenner et Maru [7, 63]. L'objet de ce chapitre IV est d'apporter un nouveau éclairage sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde en étudiant de nouveaux paramètres comme la pression partielle en vapeur d'eau et l'influence de l'aluminium et du titane.

Afin de caractériser expérimentalement la destruction de la couche d'oxyde, nous nous inspirerons de la procédure développée par Quadakkers (voir figure 12 du paragraphe I.5). Pour évaluer les évolutions morphologiques de la couche d'oxyde au dessus de  $T_A$  nous nous appuierons sur notre travail réalisé au chapitre III. Autrement dit, les mêmes compositions d'atmosphères d'hélium impur seront reconduites ici pour étudier l'éventuelle influence de la vapeur d'eau, de l'aluminium et du titane sur la réaction (R. 13).

L'application de la programmation thermique de Quadakkers avec l'Inconel 617 sous une moyenne teneur en vapeur d'eau, présentée à la figure 83, permet de révéler un dégagement de monoxyde de carbone vers  $923^\circ\text{C} \pm 12^\circ\text{C}$  (le critère choisi pour déterminer  $T_A$  est une variation du monoxyde de carbone de  $+ 0,1 \mu\text{bar.cm}^{-2}$ ) mais dont l'intensité demeure relativement faible. L'analyse thermogravimétrique et microscopique ne permettent pas d'observer une destruction de la couche d'oxyde. Pour exacerber le dégagement de monoxyde de carbone (et donc la destruction de la couche d'oxyde), nous décidons de modifier la programmation thermique et d'appliquer soit une programmation de type Quadakkers à deux paliers en température de 20 heures à  $850^\circ\text{C}$  et à  $980^\circ\text{C}$ , soit une programmation qui consiste, après le palier à  $850^\circ\text{C}$  (20 h), à appliquer une rampe en température pour atteindre  $1200^\circ\text{C}$ . La montée en température après l'isotherme de  $850^\circ\text{C}$  s'effectuera dans les deux cas avec une rampe de  $0,5^\circ\text{C.min}^{-1}$  ce qui permettra de réduire l'incertitude liée à la mesure de  $T_A$  (ici  $\pm 3,5^\circ\text{C}$ ). Ces deux programmations sont illustrées à la figure 84.

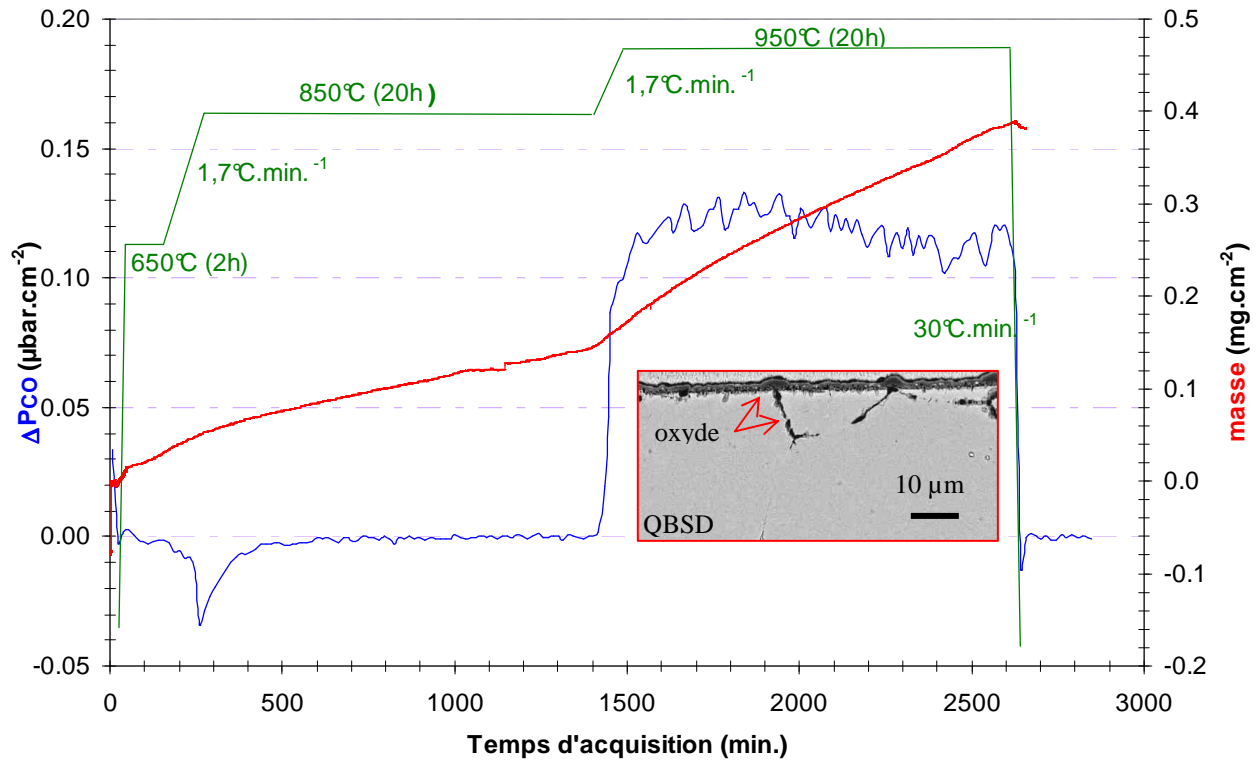


Figure 83 : Evolution du bilan monoxyde de carbone et de la prise de masse au cours d'un essai de 20 heures à 850°C puis de 20 heures à 980°C avec l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

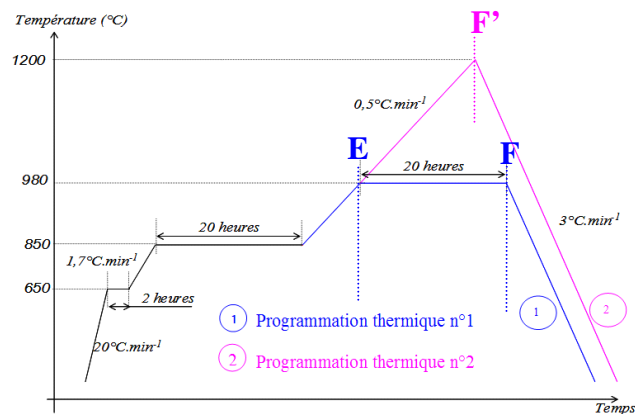


Figure 84 : Illustration des deux programmations en température permettant de favoriser la réaction (R. 13).

Ce chapitre s'articule autour de 7 parties :

Les deux premières parties seront consacrées aux résultats expérimentaux de cette nouvelle campagne d'essai. La première partie présentera les résultats liés à l'influence de la vapeur d'eau sur la destruction de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. Pour ce faire deux pressions partielles en vapeur d'eau seront utilisées : une moyenne teneur de  $5 \pm 1$  µbar et une forte teneur de  $19 \pm 2$  µbar. La pression partielle en hydrogène et en monoxyde de carbone seront fixées respectivement à 130 µbar et à 15 µbar. L'influence de l'aluminium et de la

synergie aluminium – titane sur la réaction de destruction de la couche (R. 13) seront présentées dans la deuxième partie. L'étude sera réalisée sur les alliages modèles à base de NiCrMoC sous une unique atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, de 130  $\mu$ bar d'hydrogène et de 15  $\mu$ bar de monoxyde de carbone.

Pour dégager une influence éventuelle de la vapeur d'eau, de l'aluminium et de la synergie aluminium – titane les résultats seront présentés en fonction de la programmation de température. L'expertise de la couche d'oxyde et de la sous-couche se fera selon la même démarche expérimentale présentée au chapitre III.

Dans les quatre parties suivantes, nous discuterons de l'évolution de la température critique  $T_A$ , du rôle du carbone dans la réaction (R. 13), de l'évolution morphologique de la couche d'oxyde et du devenir du chrome produit par la destruction de la couche d'oxyde.

Dans la dernière partie, une modélisation cinétique de la réaction (R. 13) sera proposée sur la base des résultats expérimentaux.

## ***IV.1 Effet de la vapeur d'eau sur la destruction de la couche d'oxyde de l'Inconel 617***

### ***IV.1.1 Cycle à deux paliers isothermes : 850°C et 980°C***

#### **IV.1.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG**

L'essai de l'Inconel 617 sous une moyenne pression en vapeur d'eau (4,3  $\mu$ bar) est présenté à la figure 85. L'évolution de la masse et des impuretés gazeuses sur le palier de température à 850°C est semblable à celui décrit au paragraphe III.1.1.1. Après l'isotherme de 20 heures à 850°C (point C), la montée en température se traduit par une augmentation de la prise de masse et par une production d'hydrogène. A la température critique ( $T_A$ ) de  $914^\circ\text{C} \pm 3,5^\circ\text{C}$  apparaît un dégagement brutal de monoxyde de carbone (point D) qui est ensuite suivi d'un faible dégagement d'hydrogène (point D') et d'une perte de masse. Les intensités maximales des pics de monoxyde de carbone et d'hydrogène correspondent avec le début de l'isotherme à 980°C (point E). Durant le palier à 980°C, nous notons une diminution progressive de la production de monoxyde de carbone et d'hydrogène et une reprise de masse après 7 heures. Lorsque la descente en température est amorcée (point F) la production d'hydrogène cesse et du monoxyde de carbone est légèrement consommé. Le signal thermogravimétrique n'indique aucune variation au cours de la descente en température.

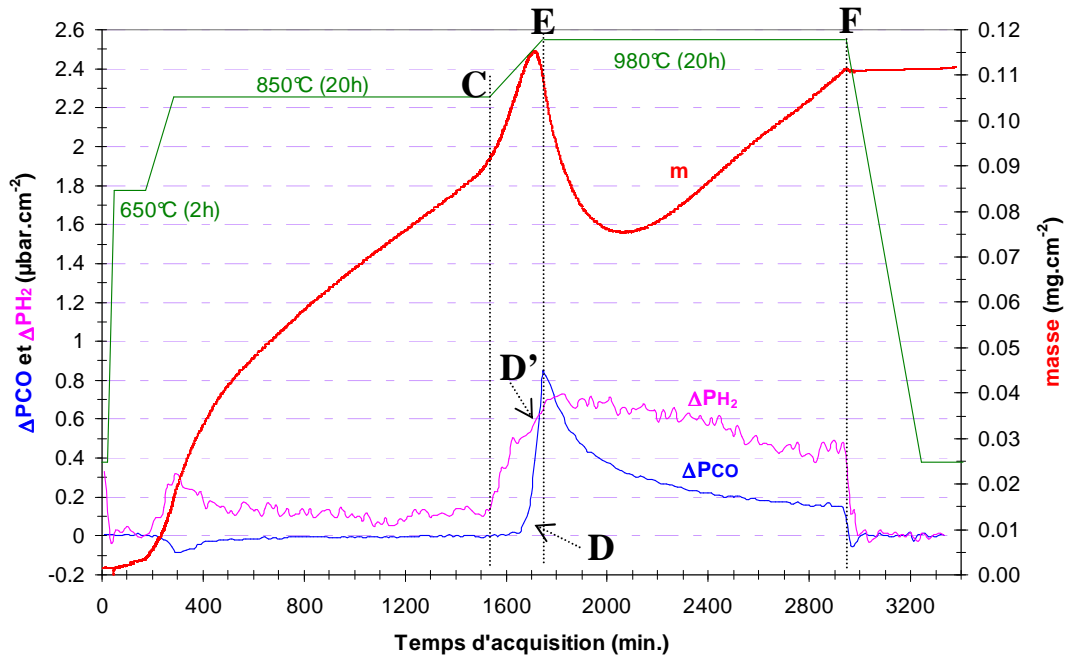


Figure 85 : Variations des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) de l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4,3 μbar de H<sub>2</sub>O, 135 μbar de H<sub>2</sub> et 14 μbar de CO.

Sous une forte pression partielle en vapeur d'eau (19 μbar), les courbes expérimentales sont présentées à la figure 86. Il apparaît que quelle que soit la teneur en vapeur d'eau, la quantité de monoxyde de carbone dégagée est identique (figure 86). Par contre, trois différences majeures apparaissent entre le comportement de l'Inconel 617 testé sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau, à savoir, le décalage de la température critique  $T_A$  vers les basses températures ( $901^\circ\text{C} \pm 3,5^\circ\text{C}$ ), une production d'hydrogène plus importante et l'absence de la perte transitoire de masse.

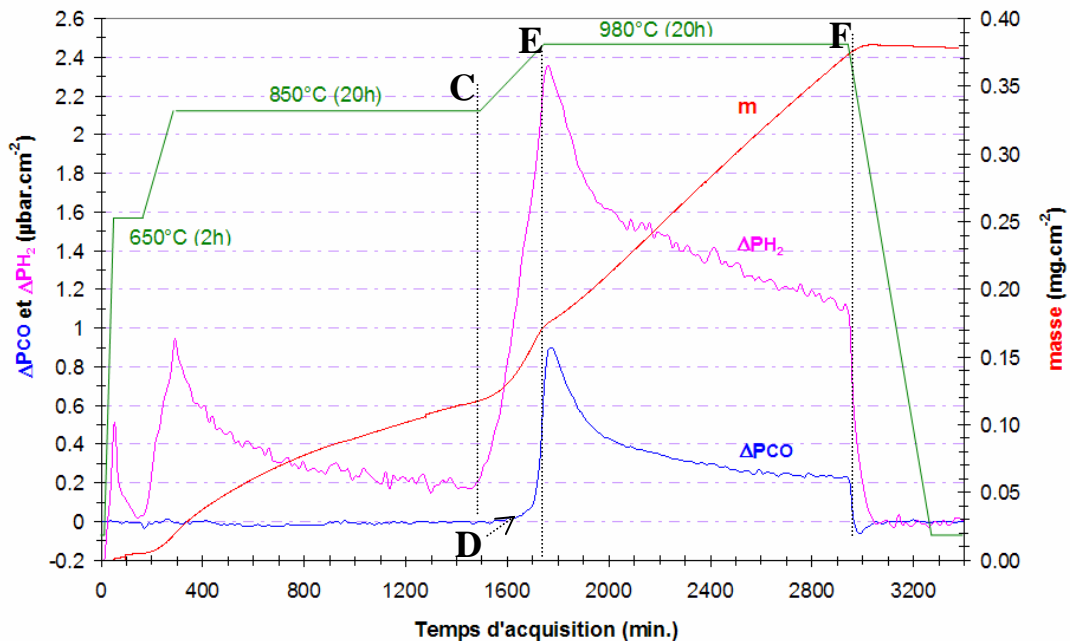


Figure 86 : Variations des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) de l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 19 μbar de H<sub>2</sub>O, 130 μbar de H<sub>2</sub> et 14 μbar de CO.

L'utilisation de deux teneurs en vapeur d'eau a le mérite de montrer clairement que la perte de masse transitoire liée à la destruction de la couche d'oxyde (dégagement de monoxyde de carbone) n'est plus observée sous une forte teneur en vapeur d'eau bien que le dégagement de monoxyde de carbone soit toujours détecté. Cette observation indique qu'il existe deux réactions en parallèle, l'une menant à la destruction de la couche d'oxyde et l'autre menant à la croissance de la couche d'oxyde (oxydation par la vapeur d'eau). Le signal thermogravimétrique permet à chaque instant de connaître quelle est la réaction qui est prépondérante sur l'autre.

#### Résumé :

Sous moyenne et forte teneur en vapeur d'eau avec la programmation en température suivante 850°C (20 h) + 980°C (20h) il apparaît que la température critique,  $T_A$ , diminue avec l'augmentation de la vapeur d'eau, l'intensité maximale du dégagement de monoxyde de carbone est équivalente quelle que soit la teneur en vapeur d'eau et l'analyse thermogravimétrique indique une perte de masse transitoire uniquement sous 4,3  $\mu$ bar de vapeur d'eau. L'absence de perte de masse sous une forte teneur en vapeur d'eau indique qu'il existe, en parallèle, deux réactions qui sont l'oxydation par la vapeur d'eau et la destruction de la couche d'oxyde.

#### IV.1.1.2 Bilan massique : validation jusqu'au dégagement brutal de CO

La comparaison entre le signal thermogravimétrique et les masses estimées à partir du bilan en monoxyde de carbone et en hydrogène est une étape importante pour valider les réactions mises en jeu. Les nouvelles programmations en température utilisées dans ce chapitre conduisent à vérifier à nouveau la relation établie au paragraphe III.1.1.2. Selon les équations (Eq. 8) et (Eq. 9), les résultats du bilan massique pour les deux essais précédents sont donnés ci-dessous.

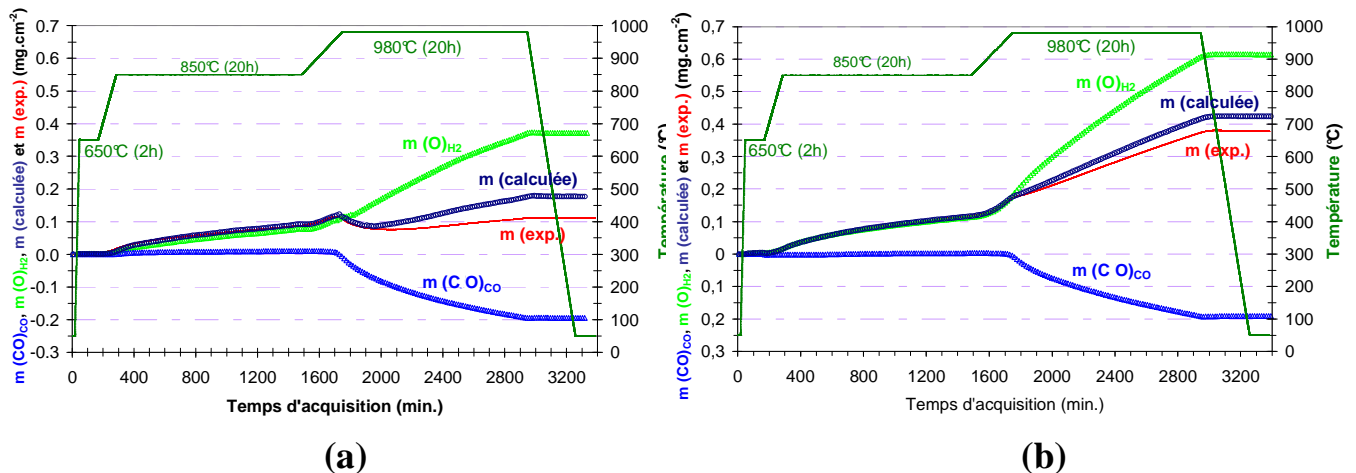


Figure 87 : Comparaison entre la masse expérimentale ( $m(exp)$ ) et la masse calculée à partir des masses liées aux variations du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ) et d'hydrogène ( $m(O)_{H2}$ ) après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) avec l'Inconel 617 : (a) sous une moyenne et (b) sous une forte teneur en vapeur d'eau.

La masse calculée ( $m(O)_{H2} + m(CO)_{CO}$ ) se superpose parfaitement avec le signal thermogravimétrique jusqu'au dégagement brutal de monoxyde de carbone. A partir de la



température  $T_A$ , la masse calculée devient supérieure à la masse expérimentale. Pour satisfaire au bilan massique il faut rajouter un troisième terme de signe négatif comme suit :

$$m(exp) = m(O)_{H_2} + m(CO)_{CO} - m_{vap} \quad (Eq. 40)$$

Le terme  $m_{vap}$  est indépendant des variations d'hydrogène et de monoxyde de carbone et ne peut donc pas être dû à une réaction métal/gaz. De plus, le signe négatif de  $m_{vap}$  doit s'interpréter comme une perte de masse suggérant un écaillage de la couche d'oxyde et/ou l'évaporation d'un ou de plusieurs éléments dont la nature resterait à déterminer. Généralement, l'écaillage d'une couche d'oxyde a pour conséquence de perturber le signal thermogravimétrique par des « décrochements » ce qui n'est pas le cas ici. Nous sommes donc amenés à considérer la formation d'un composé volatil dont les valeurs de masse sont données au tableau 26.

$T_A$ (°C)		masse expérimentale	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$	$m_{vap}$ (Eq. 40)
<i>moyenne teneur en vapeur d'eau</i>						
$914 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	$11,14.10^{-2}$	$-8,58.10^{-2}$	$-11,36.10^{-2}$	$37,68.10^{-2}$	$-6,60.10^{-2}$
<i>forte teneur en vapeur d'eau</i>						
$901 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	$37,94.10^{-2}$	$-8,61.10^{-2}$	$-11,5.10^{-2}$	$64,70.10^{-2}$	$-6,65.10^{-2}$

Tableau 26 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ), en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ) et en masse liée à la formation d'un composé volatil ( $m_{vap}$ ) suivi de l'estimation de la température critique  $T_A$  de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20h) sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau.

Dans ces conditions d'essais, la masse du composé volatil varie peu en fonction de la teneur en vapeur d'eau tout comme la quantité de monoxyde de carbone produite.

#### Résumé :

Lorsque la destruction de la couche d'oxyde débute à partir de  $T_A$  le bilan massique indique qu'il y a également la production d'un composé volatil.

#### IV.1.1.3 Observations de surface

L'observation de la surface de l'Inconel 617, testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (figure 88), révèle une couche d'oxyde d'apparence non détruite. La morphologie de la couche d'oxyde est différente de celle obtenue après 20 heures à 850°C. Elle est composée de petites cristallites (~ 100 nm) (Zone A) avec l'apparition de protrusions sous la forme de filaments (Zone B') alors que l'oxyde à l'aplomb des joints de grains apparaît facetté (Zone C). Les pointés EDS (tableau 27) permettent de montrer que la couche d'oxyde est toujours à base de chrome avec des zones de compositions différentes : les cristallites sont riches en manganèse et en titane alors que les protrusions et les joints de grains sont enrichis uniquement en titane dont la teneur est deux à trois fois plus élevée que celle contenue dans les cristallites.

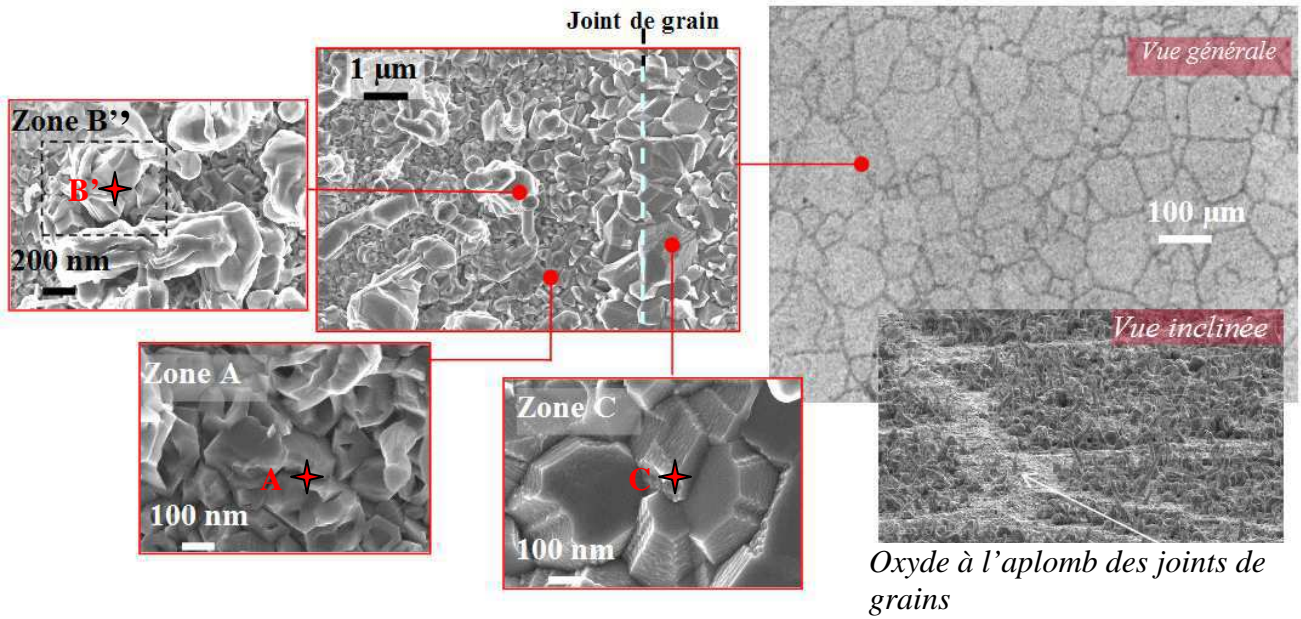


Figure 88 : Observations de la surface de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4,3 µbar de H<sub>2</sub>O, 135 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	20	36,56	29,58	14,37	7,19	6,43	0,52	3,02	2,14	0,1	0,09
	5	7,46	40,74	30,40	4,03	3,34	2,05	1,56	5,30	5,12	0
B''	20	11,25	33,31	38,78	1,76	3,54	1,32	1,22	6,57	1,96	0,29
	5	4,09	38,24	36,07	3,73	0	2,74	2,09	12,22	0,36	0,46
C	20	7,68	42,73	33,69	1,34	0,86	0,96	1,74	10,65	0,18	0,17
	5	0,31	43,62	33,79	1,13	0	1,20	1,94	18,01	0	0

Tableau 27 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), la Zone B' (protrusions d'oxyde) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4,3 µbar de H<sub>2</sub>O, 135 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

L'observation de la surface de l'Inconel 617 testé sous une forte teneur en vapeur d'eau révèle une destruction partielle de la couche d'oxyde qui se manifeste par des zones dépourvues d'oxyde principalement localisées au niveau des joints de grains. L'observation des zones détruites à plus fort grandissement montre la présence d'une fine couche d'oxyde poreuse à l'interface métal/oxyde. Cette fine couche pourrait s'identifier à la couche interne de la couche d'oxyde duplex, telle que nous l'avons supposé au chapitre III. Les joints de grains métalliques révélés par l'absence de la couche d'oxyde ont un aspect « creusé ». Hormis ces zones dépourvues d'oxyde, la morphologie de la couche ressemble fortement à celle décrite après 20 heures à 850°C sous une forte teneur en vapeur d'eau avec, en plus, des cristaux d'oxyde facettés (Zone B''). L'analyse EDS (tableau 28) ne fait pas apparaître différentes compositions entre les précipités (Zone B'') et l'oxyde à l'aplomb des grains (Zone A). A la différence de la couche formée sous une 4,3 µbar en vapeur d'eau, nous relevons une augmentation de la teneur en manganèse dans la couche d'oxyde.

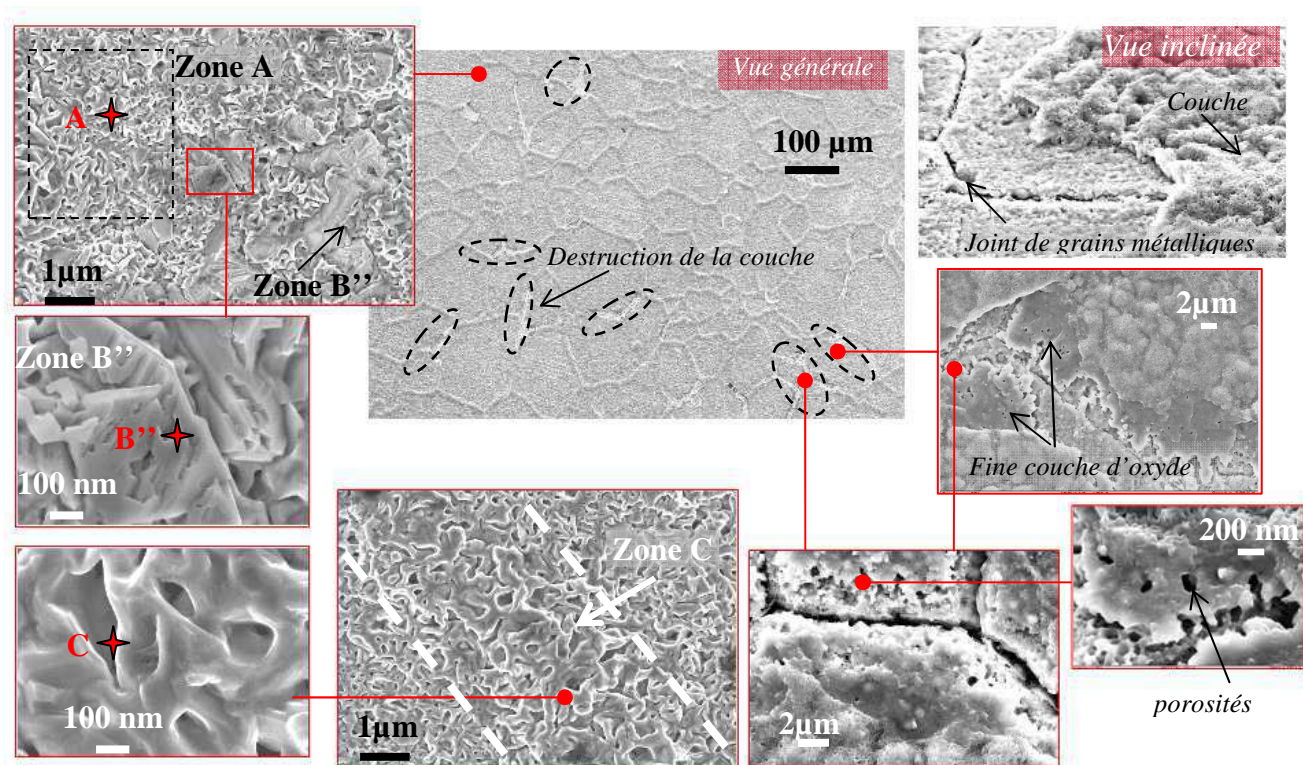


Figure 89 : Observations de la surface de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium composé de 19 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	20	2,65	55,32	33,13	0,55	0,54	1,14	0,14	2,97	3,56	0
	5	0,24	50,17	32,89	0,1	0	1,89	1,1	6,29	7,32	0
B''	20	3,9	46,01	38,62	0,27	0,11	2,23	0,3	3,85	4,71	0
	5	0	48,97	32,83	0	0	1,77	0,1	7,44	8,89	0
C	20	1,19	55,47	37,18	0	0,31	0,82	0,12	4,66	0,25	0
	5	0	54,21	31,47	0	0	1,57	0,17	8,21	4,37	0

Tableau 28 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains), Zone B'' (protrusions d'oxyde) et Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium composée de 19 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

#### Résumé :

L'observation en surface des couches d'oxyde après l'essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) a révélé que seule la couche d'oxyde formée sous une forte teneur en vapeur d'eau est endommagée par une destruction partielle au niveau de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains.



#### IV.1.1.4 Analyse en profondeur

L'observation de la coupe transverse de l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (figure 90) révèle finalement une couche d'oxyde (d'épaisseur moyenne de 0,6  $\mu\text{m}$ ) détruite de l'intérieur : l'oxyde à l'aplomb des grains présente une porosité et l'oxyde à l'aplomb des joints de grains est quasiment détruit. Les protrusions métalliques qui ont été observées à 850°C ne sont pas visibles ici mais l'analyse SDL (figure 92) les révèle.

L'analyse chimique effectuée par des pointés EDS (tableau 29) permet de confirmer que l'oxyde dans la Zone A est à base de chrome avec un enrichissement d'environ 3 % de manganèse et d'environ 5 % de titane et que l'oxyde dans la Zone C est plus riche en titane (~ 13 %) et plus pauvre en manganèse (~ 0,1 %). En complément d'analyse, la SDL montre que le manganèse et le silicium sont présents du côté externe de la couche alors que le titane et l'aluminium sont présents dans le volume de la couche. La normalisation des profils SDL permet d'expliquer le « creux » visible sur les profils du titane et du chrome au temps 15 secondes qui est dû à la « bosse » du nickel. Le pic étroit du titane et de l'oxygène observé au tout début de l'analyse SDL correspond aux filaments observés en surface (Zone B'').

La fine couche discontinue d'alumine à l'interface métal/oxyde est aussi révélée. L'étalement du pic d'aluminium en sous-couche correspond aux veines d'oxyde interne intragranulaire et intergranulaire affectant respectivement une profondeur d'environ 3  $\mu\text{m}$  et d'environ 6  $\mu\text{m}$  d'après l'observation MEB.

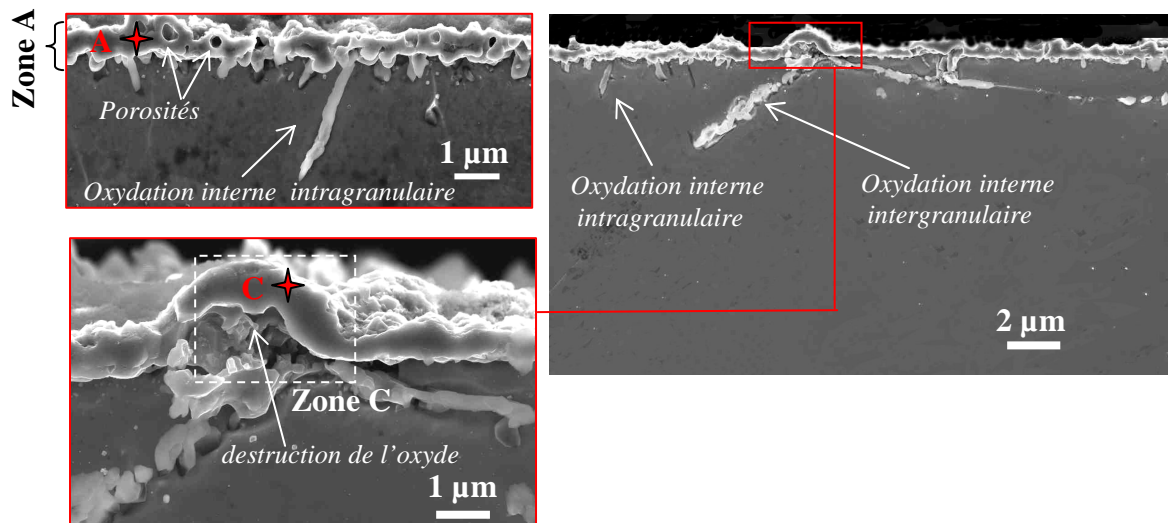


Figure 90 : Observations de la coupe transverse de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4,3  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 135  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	5	6,97	46,65	31,6	2,57	1,88	1,01	0,89	5,21	3,12	0,1
C	5	1,1	51,95	31,69	0,89	0,2	0,85	0,42	12,78	0,12	0

Tableau 29 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) et de la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 4,3  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 135  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

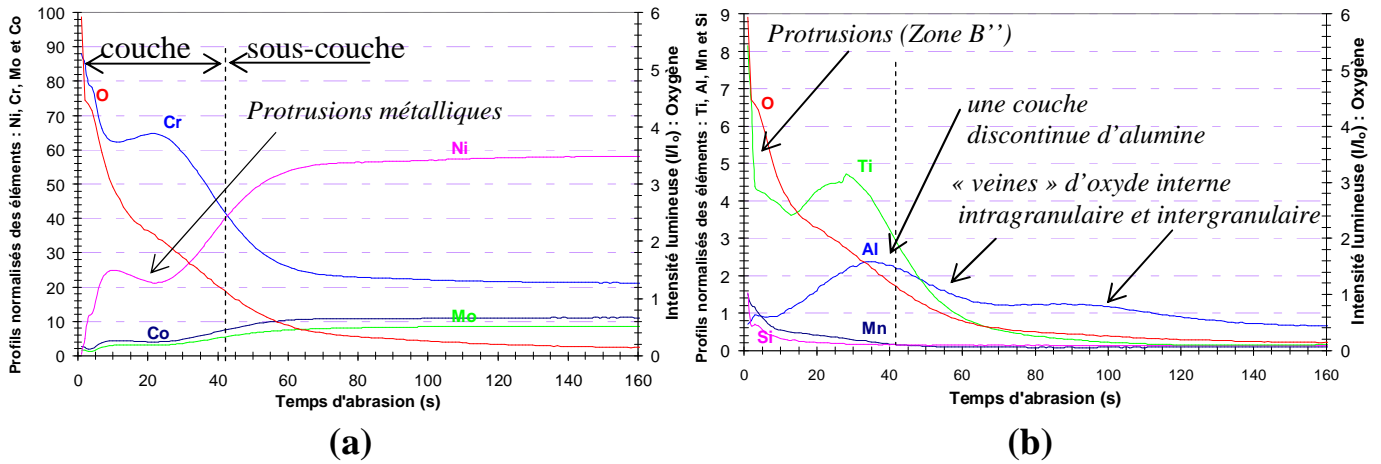


Figure 91 : Profils SDL normalisés des éléments : (a) Ni, Cr, Mo, Co et (b) Al, Ti, Mn, Si de l'Inconel 617 et de l'oxygène obtenus après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de : 4,3  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 135  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

L'examen microscopique de la coupe transverse de l'Inconel 617 testé sous 19  $\mu\text{bar}$  de vapeur d'eau (figure 92) indique aussi une couche d'oxyde détruite de l'intérieur. L'épaisseur de la couche d'oxyde étant plus importante sous une forte teneur en vapeur d'eau (ici 2  $\mu\text{m}$ ) cela permet de remarquer que la destruction de la couche a tendance à s'opérer plutôt du côté de l'interface métal/oxyde. En sous-couche, il est intéressant de remarquer la présence de gros carbures intragranulaires ce qui montre que la décarburation, annoncée dans la littérature, n'est pas totale.

L'analyse chimique de la couche d'oxyde et de la sous-couche est une fois de plus très peu différente de celle de l'Inconel 617 obtenue sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (tableau 30 et figure 93). Nous noterons toutefois, une faible augmentation de la teneur en manganèse avec la teneur de vapeur d'eau en extrême surface.

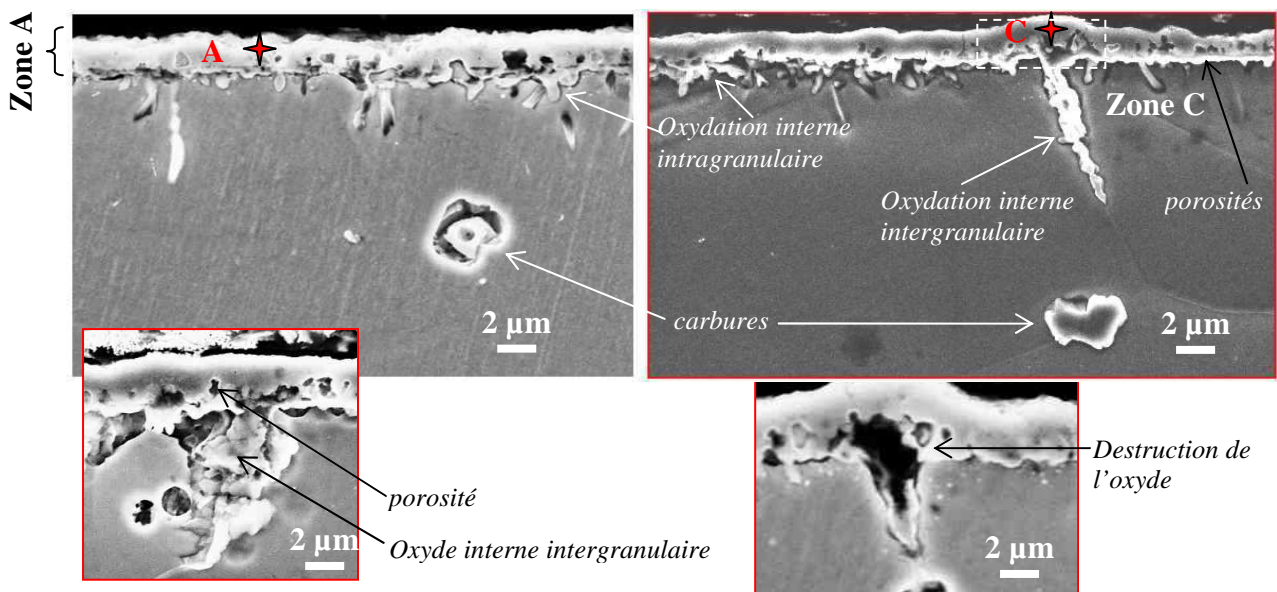


Figure 92 : Vues en coupe de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 19  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
A	5	1,2	54,78	29,53	0,1	0,8	1,89	0,76	3,65	7,14	0,15
C	5	1,23	49,75	33,95	0,15	0,11	1,43	1,23	5,29	6,86	0

Tableau 30 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) et dans la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 19 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

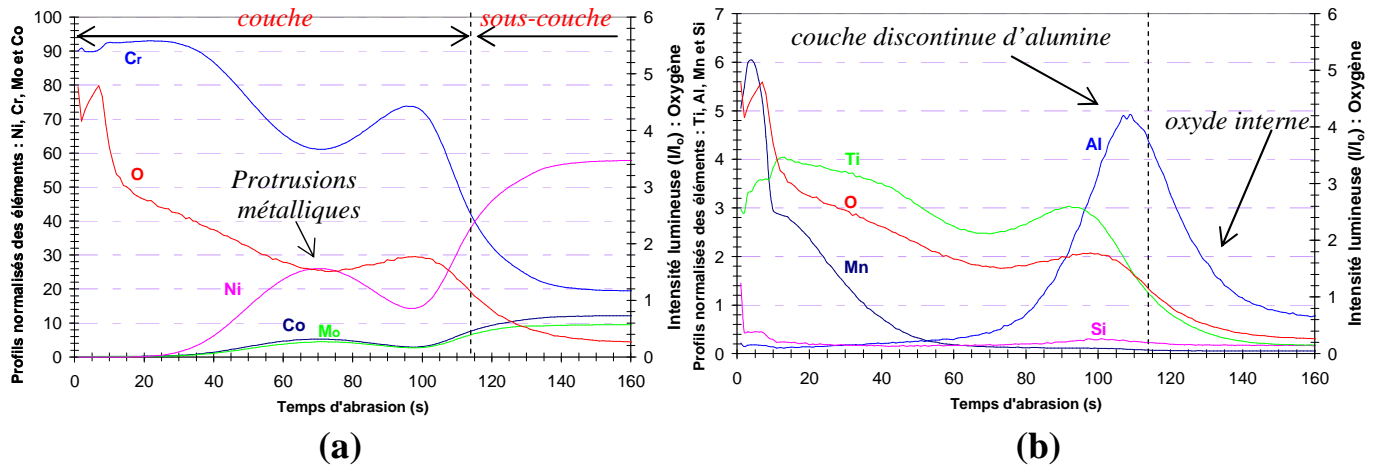


Figure 93 : Profils SDL normalisés des éléments : (a) Ni, Cr, Mo, Co et (b) Al, Ti, Mn, Si de l'Inconel 617 et de l'oxygène obtenus après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 19 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Nous venons de montrer que le dégagement de monoxyde de carbone observé à partir de T<sub>A</sub> provoque une destruction partielle de la couche d'oxyde. Pour révéler la décarburation attendue du métal sous-jacent, nous procédons à une attaque électrochimique dans un bain d'acide chloroacétique de l'Inconel 617 testé sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau. A la figure 94, nous observons sur les deux échantillons d'Inconel 617 une bande dépourvue de carbures intergranulaires sur une profondeur identique de 100 µm.

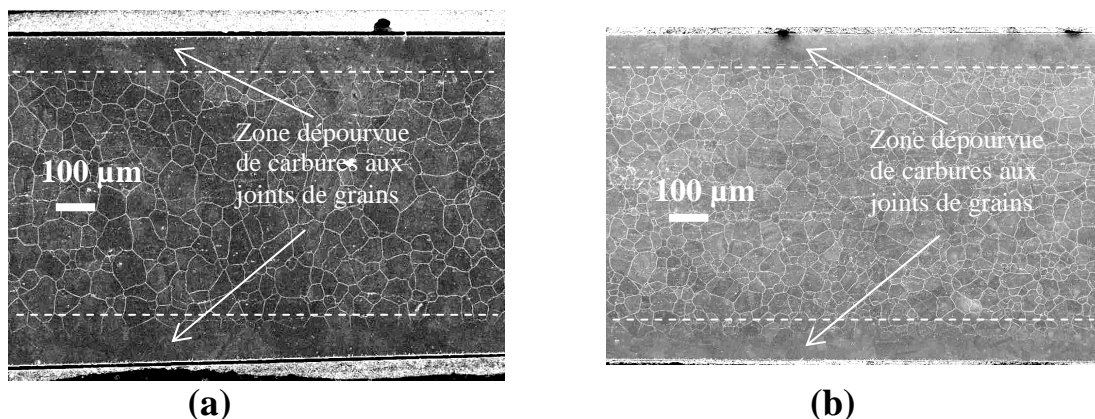


Figure 94 : Mise en évidence (par une attaque électrochimique) d'une bande dépourvue de carbures intergranulaires sur une profondeur de 100 µm en sous-couche de l'Inconel 617 suite à un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous : (a) une moyenne et (b) une forte teneur de vapeur d'eau.

**Résumé :**

L'observation des coupes transverses de l'Inconel 617, testé sous moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau, a montré que la couche d'oxyde est plus épaisse par rapport à celle obtenue à 850°C (20 h) mais que son interface avec le métal de base est détruite localement. A cette destruction de la couche correspond une bande dépourvue de carbures intergranulaires en sous-couche sur une profondeur de 100 µm (identique quelle que soit la teneur en vapeur d'eau). Deux réactions en parallèle ont lieu pour  $T > T_A$  qui sont l'oxydation et la destruction.

### *IV.1.2 Cycle à un palier de 850°C (20 heures) suivi d'une rampe en température vers 1 200°C*

#### *IV.1.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG*

Les résultats de thermogravimétrie et d'analyse de gaz pour un essai à 850°C (20 h) suivi d'une rampe en température vers 1 200°C et ce pour une moyenne (5,5 µbar) et une forte (21 µbar) teneur en vapeur d'eau sont présentés à la figure 95. La montée en température à 1 200°C induit, pour les deux essais, des phénomènes identiques à ceux décrits précédemment tout en les exacerbant. Le dégagement de monoxyde de carbone se manifeste par deux pics : un premier pic qui est indépendant de la teneur en vapeur d'eau ( $\Delta PCO_{max}^{pic1} \sim 2 \mu\text{bar.cm}^{-2}$ ) et un second qui ne l'est pas. Sous une forte teneur en vapeur d'eau, l'intensité du second pic est quatre fois plus grande ( $\Delta PCO_{max}^{pic2} \sim 4 \mu\text{bar.cm}^{-2}$ ) que sous une moyenne teneur en vapeur d'eau ( $\Delta PCO_{max}^{pic2} \sim 1 \mu\text{bar.cm}^{-2}$ ). Après que le premier dégagement de monoxyde de carbone soit amorcé, une production d'hydrogène (point D') et une perte de masse effective sont constatées. Notons que le regain de masse est observé plus tôt sous une forte que sous une moyenne teneur en vapeur d'eau. Lors de la descente en température (à partir du point F') un léger dégagement de monoxyde de carbone se manifeste sous 5,5 µbar de vapeur d'eau (pic 3) et une légère perte de masse a lieu dans les deux essais ce qui témoigne vraisemblablement d'un écaillage de la couche d'oxyde.

L'augmentation de la teneur de vapeur d'eau a eu aussi comme conséquence de diminuer la température critique  $T_A$  de  $910^\circ\text{C} \pm 3,5^\circ\text{C}$  et à  $897^\circ\text{C} \pm 3,5^\circ\text{C}$  respectivement pour 5,7 µbar et 21 µbar de vapeur d'eau.



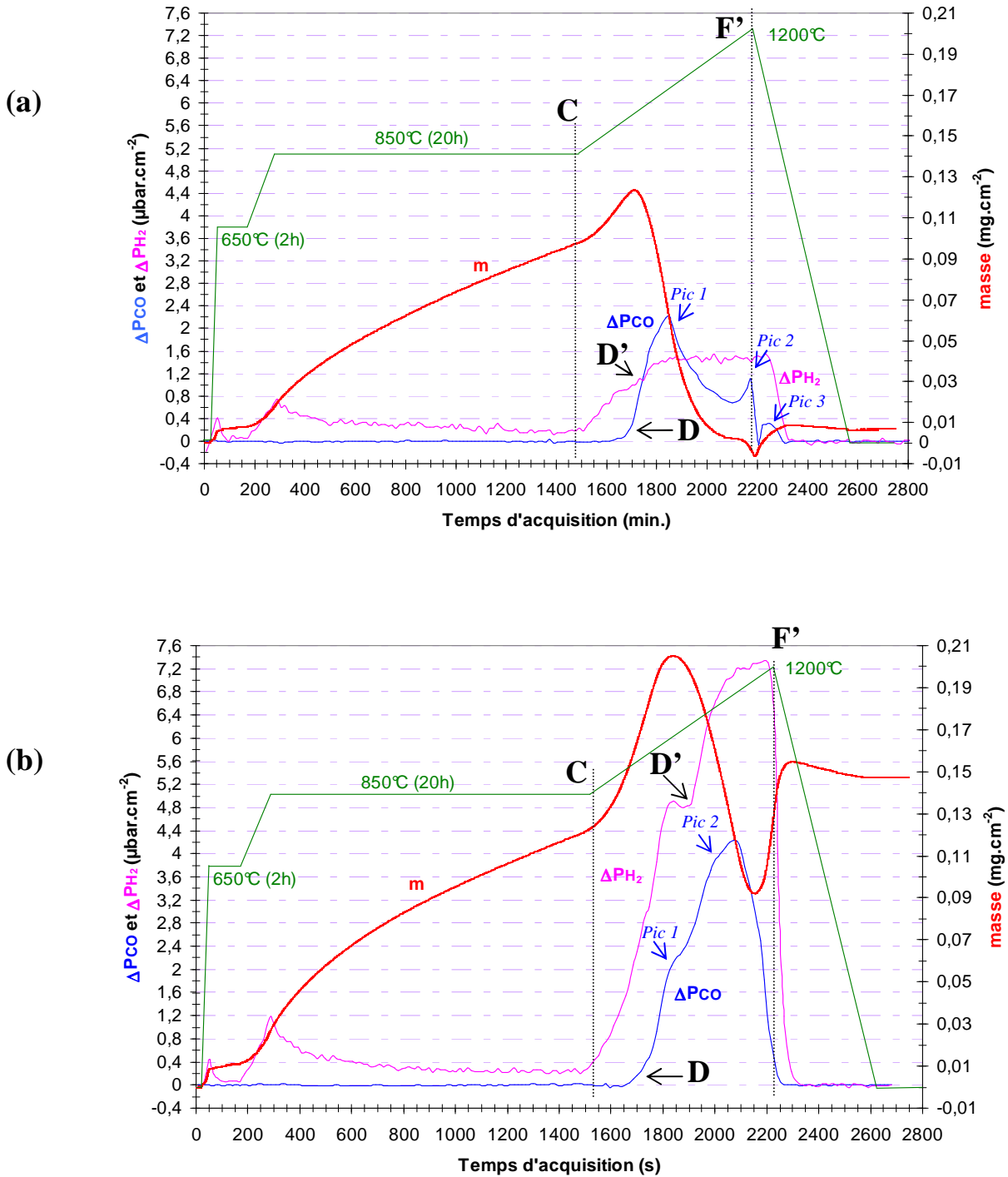


Figure 95 : Variations des impuretés gazeuses  $H_2$  et  $CO$  et de la prise de masse au cours d'un essai à  $850^\circ C$  (20 h) +  $1\ 200^\circ C$  de l'Inconel 617 sous l'atmosphère d'hélium impur composée de (a)  $5,5\ \mu bar$  de  $H_2O$ ,  $120\ \mu bar$  de  $H_2$  et  $14\ \mu bar$  de  $CO$  et de (b)  $17\ \mu bar$  de  $H_2O$ ,  $130\ \mu bar$  de  $H_2$  et  $15\ \mu bar$  de  $CO$ .

Résumé :

La programmation en température de  $850^\circ C$  (20h) suivi d'une rampe de température jusqu'à  $1\ 200^\circ C$  provoque les mêmes phénomènes qu'avec la programmation thermique à deux paliers isothermes mais tout en les exagérant. Au cours de la rampe de température le dégagement de monoxyde de carbone se décompose en deux pics dont seule l'intensité du second évolue en fonction de la teneur en vapeur d'eau.

#### IV.1.2.2 Bilan massique

La montée de température vers 1 200°C après le palier de 20 heures à 850°C a permis d'exacerber le dégagement de monoxyde de carbone par rapport au palier de 20 heures à 980°C. Le tableau 31 montre que ce changement de programmation de température a permis de noter un effet notable de la vapeur d'eau sur la quantité de monoxyde de carbone produite. Un effet similaire est noté avec la masse du composé volatil formée après  $T_A$ . Mais il serait plus à même d'interpréter cette évolution non pas en fonction de la teneur en vapeur d'eau mais en fonction de la quantité de monoxyde de carbone dégagée ce qui permettrait d'expliquer les résultats acquis à 980°C (20 h). Ici, nous précisons que la masse du composé volatil  $m_{vap}$  est calculée en retranchant à la masse calculée, la masse expérimentale donnée avant la perte de masse observée lors de la descente en température (phénomène d'écaillage).

Enfin, la masse d'oxygène apportée par la vapeur d'eau est plus importante que durant les essais à 850°C (20h) ce qui indique que la croissance de la couche d'oxyde a toujours lieu bien qu'il y ait une destruction de la couche à l'interface métal/oxyde.

$T_A$ (°C)		<i>masse expérimentale</i>	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$	$m_{vap}$ (Eq. 40)
<i>moyenne teneur en vapeur d'eau</i>						
<b>910 ± 3,5</b>	mg.cm <sup>-2</sup>	0,87.10 <sup>-2</sup>	-10,3.10 <sup>-2</sup>	-13,72.10 <sup>-2</sup>	31,81.10 <sup>-2</sup>	-6,92.10 <sup>-2</sup>
<i>forte teneur en vapeur d'eau</i>						
<b>904 ± 3,5</b>	mg.cm <sup>-2</sup>	15,45.10 <sup>-2</sup>	-22,16.10 <sup>-2</sup>	-30,5.10 <sup>-2</sup>	85,73.10 <sup>-2</sup>	-17,62.10 <sup>-2</sup>

Tableau 31 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ), en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ) et en masse liée à la formation d'un composé volatil ( $m_{vap}$ ) suivi de l'estimation de la température critique  $T_A$  de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau.

#### IV.1.2.3 Observations de surface

L'observation microscopique de la surface de l'Inconel 617 testé sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau révèle la présence d'une couche d'oxyde avec une morphologie très différente de précédemment. Sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (figure 96-a), la couche est formée de petites excroissances d'oxyde alors que sous une forte teneur en vapeur d'eau (figure 96-b), la couche est formée de cristallites d'oxyde de taille allant de 100 nm à 1 µm. Pour les deux couches nous notons une zone endommagée au niveau des joints de grains qui présente des cavités. La composition des deux couches d'oxyde, déterminée par pointés EDS (tableau 32), montre un oxyde à base de chrome riche en titane avec une teneur qui évolue en fonction de la vapeur d'eau (de 9 % à 16 %). Les traces de manganèse (< 1 %) voire sa disparition dans la couche d'oxyde formée respectivement sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau témoignent de la destruction totale de la couche d'oxyde formée à 850°C qui présentait des teneurs en manganèse supérieure à 2 %. Les couches d'oxyde que nous observons ont donc été formées lors de la rampe en température pour une température supérieure à  $T_A$ .

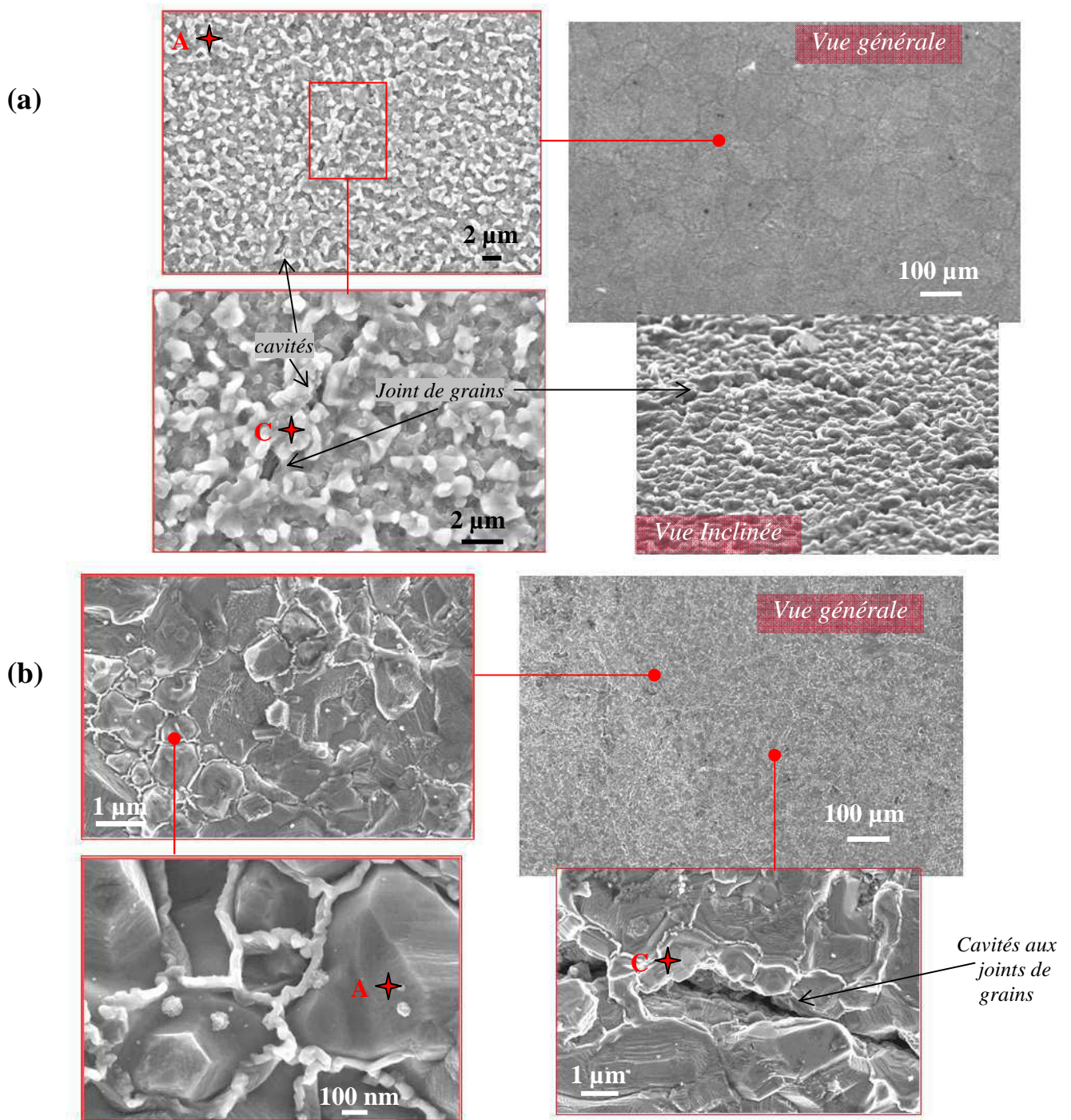


Figure 96 : Observations de la surface de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée de (a) 5,5  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 120  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$  et de (b) 17  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 15  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
<b>moyenne teneur de vapeur d'eau</b>											
A	20	37,3	27,67	13,56	6,87	5,4	1,63	2,87	4,7	0	0
	5	3,1	47,6	31,85	1,9	0,8	1,71	4,21	8,71	0	0,12
C	20	30,24	21,29	21,8	9,8	8,6	1,76	2,76	3,65	0	0,1
	5	4,1	49	28,29	2,3	0,98	1,89	4,21	9,23	0	0
<b>forte teneur de vapeur d'eau</b>											
A = C	20	24,28	26,42	26,48	5,12	5,21	4,58	1,37	5,72	0,7	0,12
	5	4,33	47,16	28,05	0,71	0	0,75	2,04	16,2	0,6	0,16

**Tableau 32 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 20 kV et de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) et la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous une moyenne et une forte teneur en vapeur d'eau.**

#### Résumé :

L'observation de la surface de l'Inconel 617 après 1 200°C sous les deux teneurs en vapeur d'eau indique la présence d'une couche d'oxyde à base de chrome enrichie en titane. L'appauvrissement voire la disparition du manganèse dans la composition des couches d'oxyde témoigne d'une destruction totale de la couche d'oxyde formée à 850°C (20 h). Les nouvelles couches d'oxyde observées ont donc été formées pour une température supérieure à  $T_A$ .

#### IV.1.2.4 Analyse en profondeur

La coupe transverse de l'Inconel 617 testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau révèle une couche d'oxyde qui n'est pas totalement couvrante (figure 97-a) contrairement à celle formée sous une forte teneur en vapeur d'eau (figure 97-b). Comme pouvait le laisser suggérer l'analyse thermogravimétrique, l'épaisseur des couches d'oxyde évoluent en fonction de la teneur en vapeur d'eau. Une fine couche discontinue d'épaisseur moyenne de 100 nm est notée sous 5,5 µbar de vapeur d'eau alors que sous 17 µbar l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est de 500 nm. L'analyse chimique des couches d'oxyde par pointés EDS (tableau 33) et par SDL (figure 98) révèlent la présence de titane (~ 5 % et ~ 15 % respectivement sous 5,5 µbar et 17 µbar de vapeur d'eau) et d'aluminium (~ 1,5 %).

Force est de constater que les sous-couches sont, contrairement aux couches d'oxyde, assez similaires. Tout d'abord, l'interface métal/oxyde n'est plus caractérisée par les protrusions métalliques mais reste cependant très accidentée. Nous discernons sous celle-ci des particules d'oxydes formant une ligne parallèle à l'interface métal/oxyde et qui sont identifiées via l'analyse SDL comme étant un oxyde de chrome et d'aluminium. Ces particules d'oxyde peuvent difficilement être identifiées comme un oxyde interne puisqu'il se manifeste sous la forme de veines perpendiculaires à l'interface métal/oxyde. Nous pensons donc que c'est un reliquat de la couche d'oxyde présent à l'interface métal/oxyde originelle et qui n'a pas été détruite au cours de la rampe vers 1 200°C ce qui signifierait que l'interface métal/oxyde évolue au cours du dégagement de monoxyde de carbone.



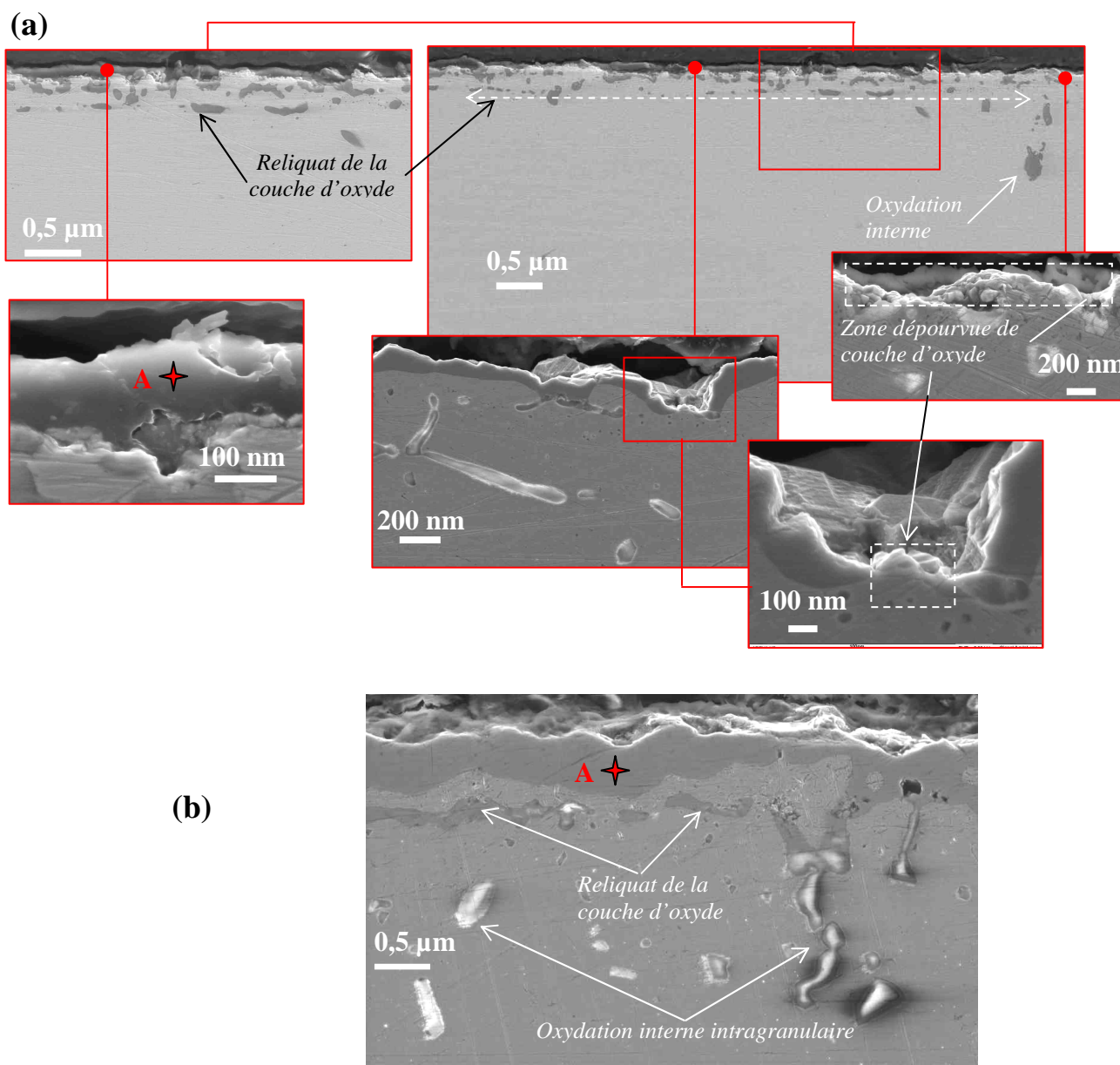


Figure 97 : Vues en coupe de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée de (a) 5,5  $\mu$ bar de H<sub>2</sub>O, 120  $\mu$ bar de H<sub>2</sub> et 14  $\mu$ bar de CO et (b) 17  $\mu$ bar de H<sub>2</sub>O, 130  $\mu$ bar de H<sub>2</sub> et 15  $\mu$ bar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	Co	C	Al	Ti	Mn	Si
<i>moyenne teneur en vapeur d'eau</i>											
A	5	3,3	52,65	32,14	2,13	0,93	2,1	1,23	5,52	0	0
<i>forte teneur en vapeur d'eau</i>											
A	5	5,34	48,18	25,96	1,38	1,06	1,78	1,61	14,29	0,4	0

Tableau 33 : Résultats en pourcentage massique des pointés EDS réalisés avec une tension de 5 kV dans la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous une atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne et d'une forte teneur en vapeur d'eau.

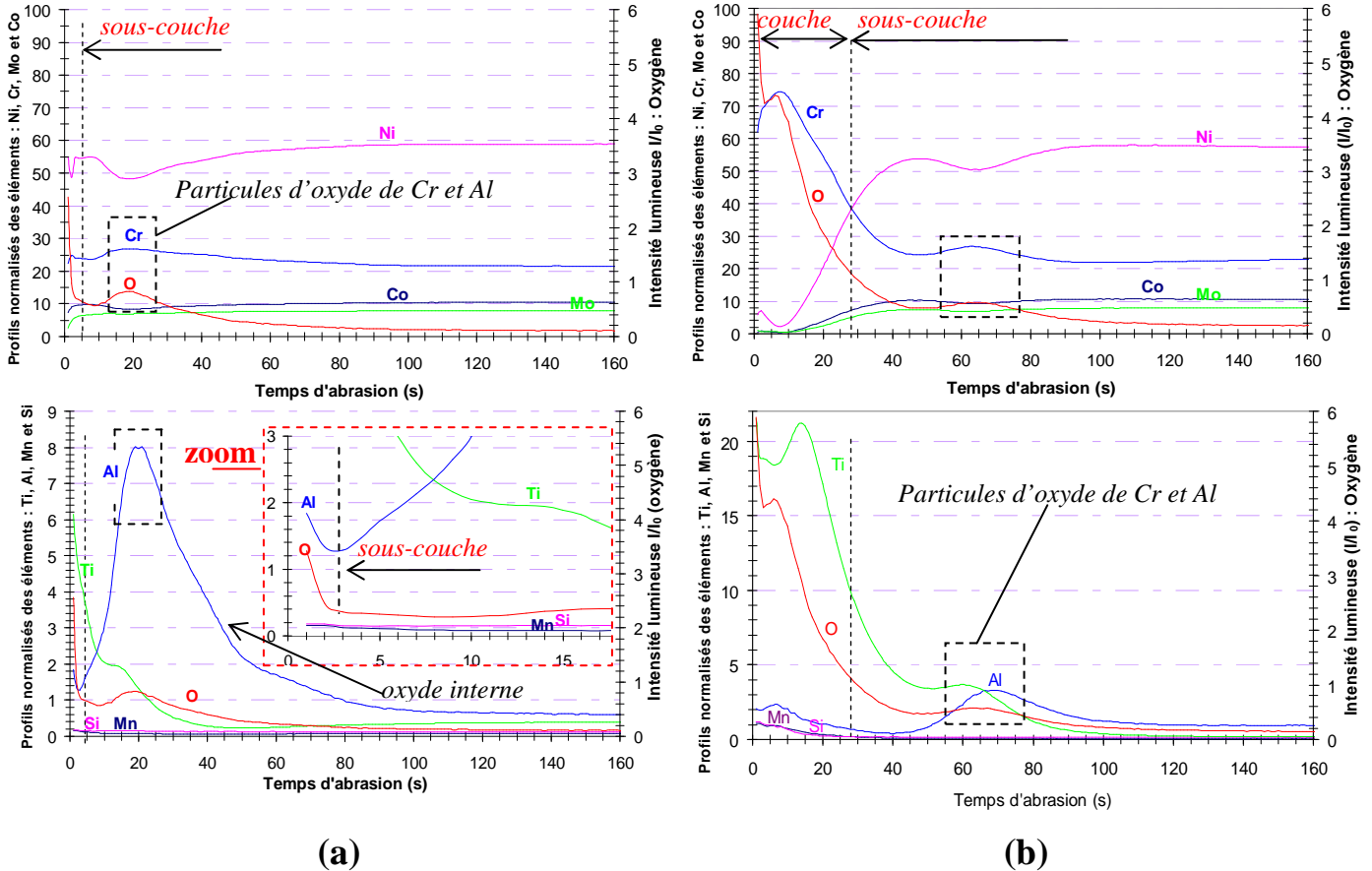


Figure 98 : Profils SDL des éléments métalliques de l'Inconel 617 et de l'oxygène obtenus après un essai de 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée de (a) 5,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 120 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO et de (b) 17 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

#### Résumé :

L'examen de la coupe transverse a révélé des épaisseurs de couche d'oxyde différentes (100 nm sous 5,5 µbar et 500 nm sous 17 µbar de vapeur d'eau) et un reliquat de couche d'oxyde non détruite situé dans la matrice ce qui sous-entend que l'interface métal/oxyde évolue au cours de la destruction de la couche d'oxyde.

### IV.1.3 Résumé des résultats expérimentaux

La première partie de ce travail a été consacrée à l'influence de la vapeur d'eau sur la réaction de destruction (R. 13) de la couche d'oxyde de l'Inconel 617. Pour favoriser cette réaction, deux programmations en température ont été appliquées à savoir 850°C (20h) + 980°C (20h) et 850°C (20h) suivi d'une rampe de température vers 1 200°C. Ces essais ont permis de mettre en avant les points suivants :

► La comparaison entre le signal thermogravimétrie ( $m(exp)$ ) et la masse liée aux évolutions de l'hydrogène ( $m(O)_{H_2}$ ) et du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ) montre qu'à partir du dégagement brutal de monoxyde de carbone ( $T_A$ ) le gain de masse expérimental est inférieur à la somme des masses liées aux impuretés gazeuses. Pour satisfaire au bilan massique, un troisième terme de signe négatif doit être rajouté ce qui signifie qu'il y a la formation d'un composé volatil ( $m_{vap}$ ) et qui évolue en fonction de la quantité de monoxyde de carbone dégagée (figure 100).

$$m(exp) = m(O)_{H_2} + m(CO)_{CO} - m_{vap} \quad (Eq. 40)$$

► Nous confirmons que la température critique  $T_A$  est influencée par la vapeur d'eau puisqu'elle diminue lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente.

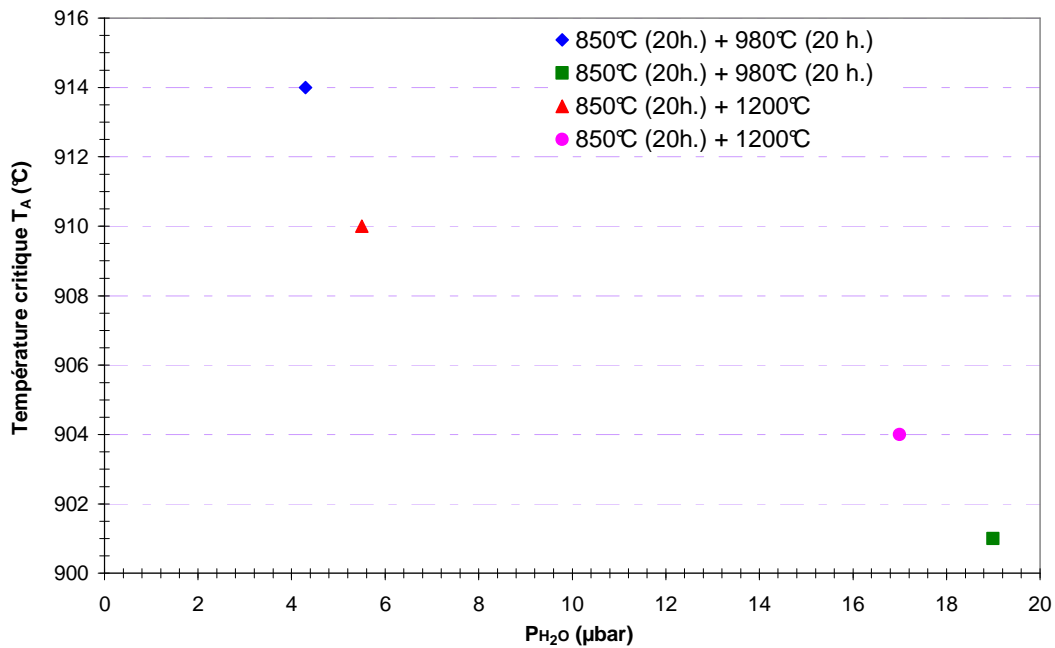


Figure 99 : Evolution de  $T_A$  en fonction de la teneur en vapeur d'eau sous une atmosphère d'hélium impur composée de 130 µbar d'hydrogène et de 15 µbar de monoxyde de carbone.

► L'analyse thermogravimétrique indique qu'à partir de  $T_A$  deux scénarii sont envisageables, soit aucune perte de masse n'est observée (cas unique obtenu sous une forte teneur en vapeur d'eau à 980°C), soit une perte de masse transitoire plus ou moins marquée est notée. Ces deux scénarii démontrent parfaitement, à l'exception du composé volatil, qu'il existe deux réactions parallèles qui sont l'oxydation et la destruction de la couche d'oxyde. Si les conditions opératoires favorisent le processus d'oxydation plutôt que le processus de destruction de la couche d'oxyde alors le signal thermogravimétrique indiquera un gain de masse sinon, dans le cas contraire, il indiquera une perte de masse. En conclusion, le suivi de la masse par thermogravimétrie permet de savoir quel processus est majoritaire sur l'autre. L'expérience montre que l'utilisation d'une forte teneur en vapeur permettra de favoriser l'oxydation (cas à 980°C (20 h)).

► Le dégagement de monoxyde de carbone se manifeste soit par un pic, soit par deux pics lorsque la température maximale atteinte vaut 1 200°C. Il a été noté que l'intensité du second pic évolue en fonction de la teneur en vapeur d'eau.

► Les observations microscopiques ont montré, quelle que soit la teneur de vapeur d'eau que :



- la couche d'oxyde était partiellement détruite du côté de l'interface métal/oxyde. La destruction de la couche d'oxyde, qui n'est autre que la réduction de la chromine par le carbone, ne peut avoir lieu que dans une région où l'atmosphère gazeuse est réductrice. Le constat d'une destruction partielle de la couche d'oxyde localisée à l'interface métal/oxyde permet d'expliquer l'existence de l'oxydation se déroulant à l'interface externe de la couche et la réduction de la couche se déroulant à son interface interne. Si la destruction de la couche d'oxyde s'opère à l'interface métal/oxyde il n'en reste pas moins que toute la couche peut être détruite comme l'a montré la disparition du manganèse dans la composition des couches d'oxyde.

- la sous-couche de l'Inconel 617 après 1 200°C et ce pour les deux teneurs en vapeur d'eau est caractérisée par des particules d'oxyde de chrome et d'aluminium situées dans la matrice. Nous interprétons ces particules d'oxyde non pas comme un oxyde interne mais plutôt comme un reliquat de la couche d'oxyde non détruite. Cette hypothèse implique donc que l'interface métal/oxyde évolue au cours du temps ce qui semble se confirmer par la disparition des protrusions métalliques, observées après le palier de 20 heures à 850°C.

► Les masses des différents processus sont rappelées à la figure suivante :

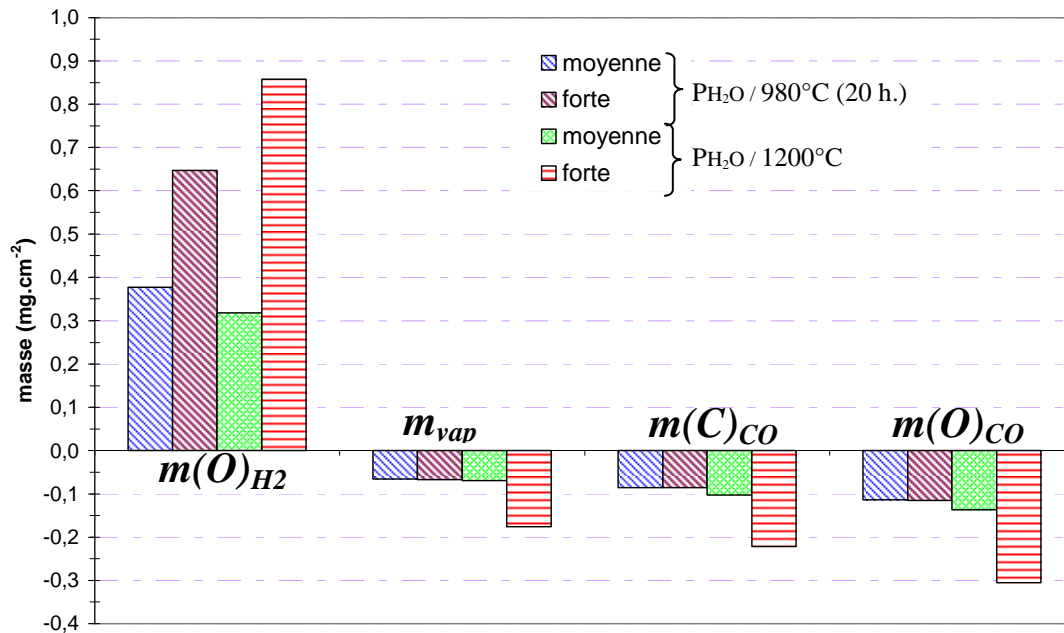


Figure 100 : Evolution des différentes masses déduites à partir des résultats expérimentaux obtenus avec l'Inconel 617 sous 4,3 µbar de vapeur d'eau et sous 19 µbar de vapeur d'eau au cours de l'essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) et sous 5,5 µbar de vapeur d'eau et sous 17 µbar de vapeur d'eau au cours de l'essai à 850°C (20 h) + 1 200°C.

## IV.2 Effet de Al et de Al-Ti sur la destruction de la couche d'oxyde

### IV.2.1 Cycle à deux paliers isothermes : 850°C et 980°C

#### IV.2.1.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG.

L'évolution du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et de la prise de masse pour l'ensemble des essais réalisés sur les alliages NiCrMoC (testé sous 6,4  $\mu$ bar de vapeur d'eau), NiCrMoC-1Al ( $\text{PH}_2\text{O}$  = 6,8  $\mu$ bar), NiCrMoC-2Al ( $\text{PH}_2\text{O}$  = 6  $\mu$ bar) et NiCrMoC-2Al-0,4Ti ( $\text{PH}_2\text{O}$  = 6  $\mu$ bar) est présentée à la figure 101. L'interprétation de ces évolutions au cours du palier à 850°C (20 h) est donnée dans le paragraphe III.2. Au-delà de la température de 850°C, le dégagement de monoxyde de carbone n'est pas aussi intense qu'il ne l'était avec l'Inconel 617. Il convient de remarquer que la production de monoxyde de carbone la plus importante est obtenue avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al. Avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti le dégagement débute sur le palier de température à 980°C. Avec les autres alliages modèles, nous observons de très faibles dégagements de monoxyde de carbone qui évoluent très peu dans le temps.

Les températures de début de dégagement de monoxyde de carbone ( $T_A$ ), données dans le tableau 34 augmentent progressivement avec l'ajout d'aluminium. L'addition de titane a un effet tout aussi bénéfique sur la température  $T_A$  puisque nous notons un décalage vers les hautes températures de plus de 40°C.

	NiCrMoC	NiCrMoC-1Al	NiCrMoC-2Al	NiCrMoC-2Al-0,4Ti
$T_A \pm 3,5^\circ\text{C}$	891	905	918	980

Tableau 34 : Températures  $T_A$  de début de dégagement de monoxyde de carbone obtenues avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Aux faibles dégagements de monoxyde de carbone ne sont associés aucune augmentation notable de la teneur en hydrogène (absence du point D') et aucune perte de masse selon l'analyse thermogravimétrique. Lors de la phase de descente en température, nous observons une consommation de monoxyde de carbone pour l'ensemble des alliages modèles avec une légère perte de masse pouvant être associée à de l'écaillage (excepté pour NiCrMoC-1Al).

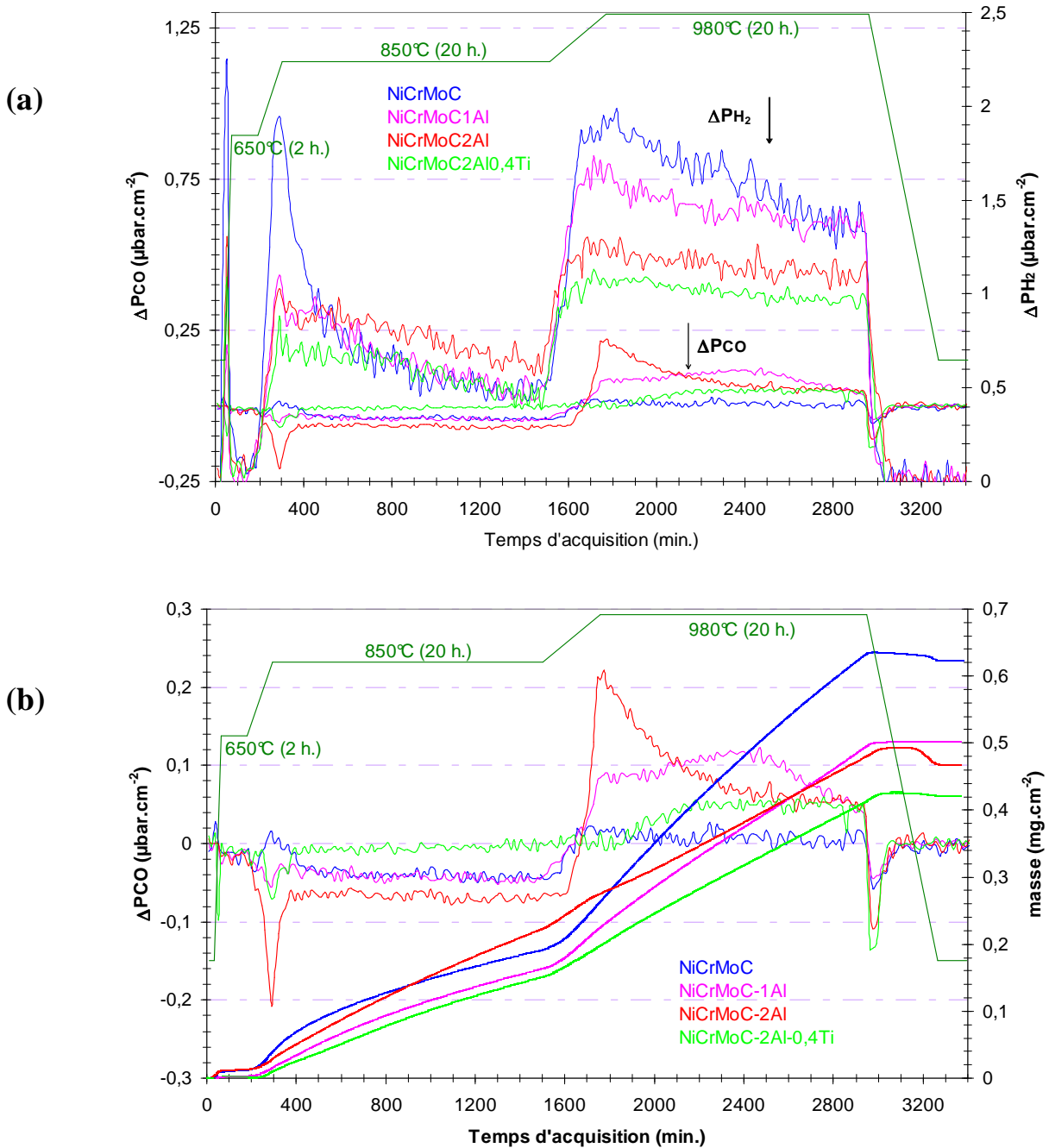


Figure 101 : Variations : (a) des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et (b) de la prise de masse associée au monoxyde de carbone au cours d'un essai à 850°C (20 h) + 980°C avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

#### Résumé :

La programmation de température de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) utilisée dans le cadre des essais avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti ne permet pas d'exacerber le dégagement de monoxyde de carbone. Cependant, ces essais ont permis de noter une influence positive de l'aluminium puis de la synergie aluminium – titane sur la température critique  $T_A$  puisqu'elle se décale vers les hautes températures.

#### IV.2.1.2 Bilan massique

Le résultat du bilan massique dressé en fin de plateau isotherme à 980°C avec les alliages modèles est donné dans le tableau 35. Il convient de noter que l'addition progressive d'aluminium dans l'alliage modèle à base de NiCrMoC augmente la quantité de monoxyde de carbone dégagée. Avec l'addition du titane dans l'alliage modèle contenant 2 % d'aluminium, la quantité de monoxyde de carbone produite diminue d'un facteur 4 environ. Le bilan de masse indique également la formation d'un composé volatil (pour  $T > T_A$ ) dont les variations massiques sont très faibles due *a fortiori* à des dégagements de monoxyde de carbone peu intenses. La compétition entre la destruction de la couche d'oxyde et l'oxydation se distingue une fois de plus par l'apport conséquent d'oxygène via la consommation de la vapeur d'eau.

$T_A$ (°C)		<i>masse expérimentale</i>	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$	$m_{vap}$ (Eq. 40)
<i>NiCrMoC</i>						
$891 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	$63,55.10^{-2}$	$-1,04.10^{-2}$	$-1,34.10^{-2}$	$65,94.10^{-2}$	$-0,01.10^{-2}$
<i>NiCrMoC-1Al</i>						
$905 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	$50.10^{-2}$	$2,23.10^{-2}$	$-3,10.10^{-2}$	$55,42.10^{-2}$	$-0,90.10^{-2}$
<i>NiCrMoC-2Al</i>						
$918 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	$49,31.10^{-2}$	$-3,05.10^{-2}$	$-4,07.10^{-2}$	$58,53.10^{-2}$	$-2,10.10^{-2}$
<i>NiCrMoC-2Al-0,4Ti</i>						
$980 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	$42,07.10^{-2}$	$-0,11.10^{-2}$	$-0,87.10^{-2}$	$43,05.10^{-2}$	0

Tableau 35 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ), en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ) et en masse liée à la formation d'un composé volatil ( $m_{vap}$ ) suivi de l'estimation de la température critique  $T_A$  des alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

#### IV.2.1.3 Observations de surface

L'observation des surfaces des alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al révèle une couche d'oxyde endommagée localement sous la forme de disques comme le montre la figure 102. Les pointés réalisés au cœur de ces régions indiquent un taux d'oxygène de l'ordre de 5 % en masse et des taux en nickel et en molybdène très proches de la composition nominale de l'alliage. Les faibles quantités en monoxyde de carbone produites conduisent à penser que l'absence d'oxyde en surface des alliages doit être liée à la perte de masse notée lors de la descente en température. L'origine de ces régions dépourvues de couche d'oxyde serait donc due à un écaillage de la couche d'oxyde au cours du refroidissement.

L'absence de la perte de masse en fin d'essai avec l'alliage modèle contenant 1 % d'aluminium peut s'expliquer par un nombre insuffisant d'écailles ne permettant pas d'enregistrer une variation de masse supérieure à la sensibilité de la thermobalance ( $\pm 1 \mu g$ ). Par exemple, si on considère une écaille assimilée à un disque de rayon moyen de 4  $\mu m$  et d'épaisseur de 2  $\mu m$  (voir paragraphe IV.2.1.3), il faudrait alors  $2,4.10^8$  écailles pour obtenir une variation de 1  $\mu g$  sur le signal thermogravimétrique.

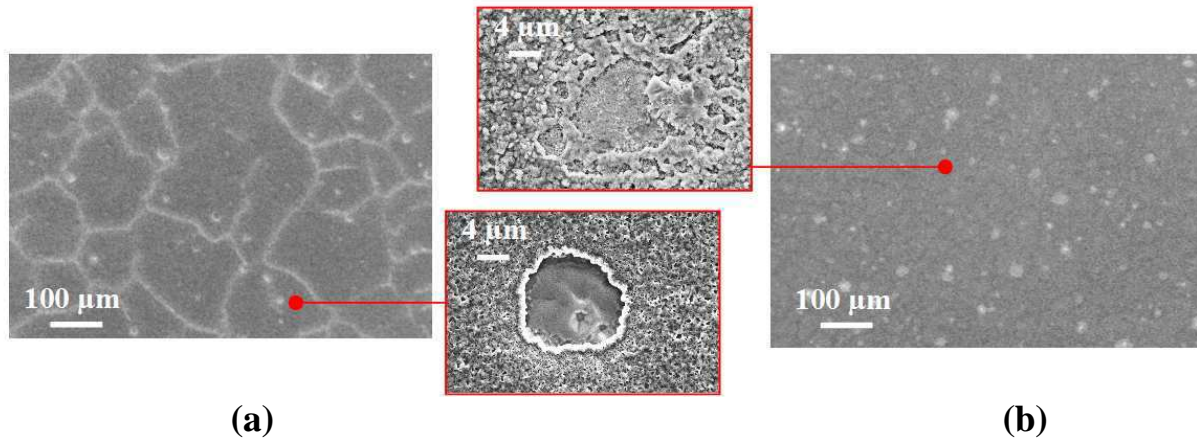


Figure 102 : Zones endommagées en surface des alliages modèles : (a) NiCrMoC et (b) NiCrMoC-2Al après un essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Il faut compléter ces observations en mentionnant une modification morphologique de la couche pour les alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al suivant le sens du flux du gaz. En se reportant à la figure 103, la couche passe d'un aspect « mousse » en tête de l'échantillon à un aspect « facetté » au pied de l'échantillon avec, au centre de l'échantillon, une morphologie mixte. Ce changement de morphologie est sans doute à un appauvrissement continu de la vapeur d'eau le long de l'échantillon.

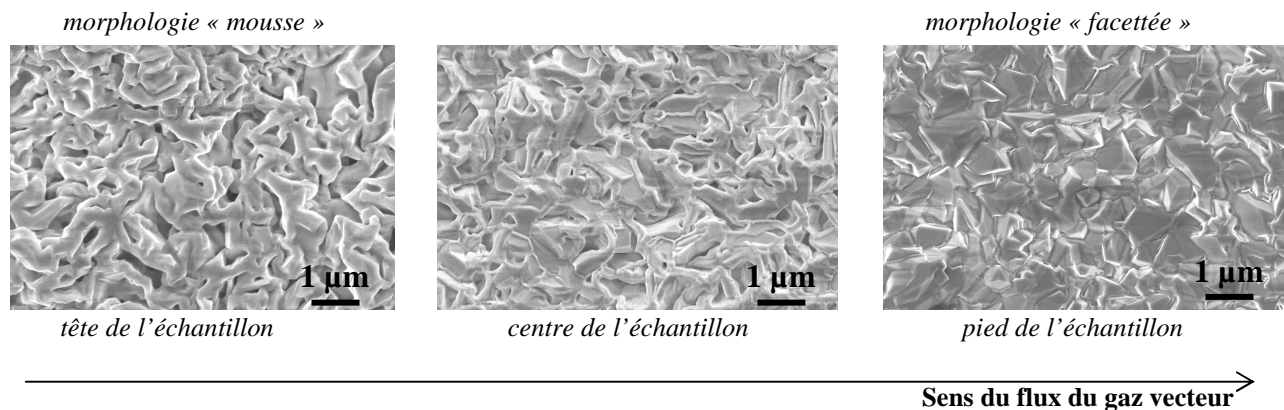


Figure 103 : Evolution de la morphologie de la couche d'oxyde entre la tête avec une morphologie « mousse » et le pied avec une morphologie facettée des échantillons d'alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al sous une moyenne teneur de vapeur d'eau.

La composition des couches d'oxyde des alliages modèles est identique à celles observées après le palier de 20 heures à 850°C (voir paragraphe III.2.1).

#### Résumé :

Les faibles quantités en monoxyde de carbone dégagées ont permis de montrer que les couches d'oxyde des alliages modèles, excepté avec NiCrMoC-2Al-0,4Ti, s'écaillaient. Les écailles ont une forme atypique puisqu'elles sont toutes de la forme d'un disque.

#### IV.2.1.4 Analyse en profondeur

Les coupes transverses des alliages modèles révèlent une évolution de l'interface métal/oxyde (figure 104). Par exemple, l'interface métal/oxyde de l'alliage modèle NiCrMoC qui était plane à 850°C devient accidentée (figure 104-a). Celles des alliages modèles NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al, les protrusions métalliques semblent s'agglomérer. (figure 104-b et c). Sous les protrusions métalliques de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al, une fine couche d'oxyde discontinue (figure 104-c) apparaît et qui, d'après l'analyse SDL, est formée de chrome et d'aluminium. A l'instar de l'Inconel 617, cette fine couche présente à l'interface métal/oxyde doit être un reliquat de la couche d'oxyde non détruite. Un exemple de la destruction de la couche d'oxyde liée à l'écaillage est présenté à la figure 105 avec l'alliage modèle NiCrMoC-1Al.

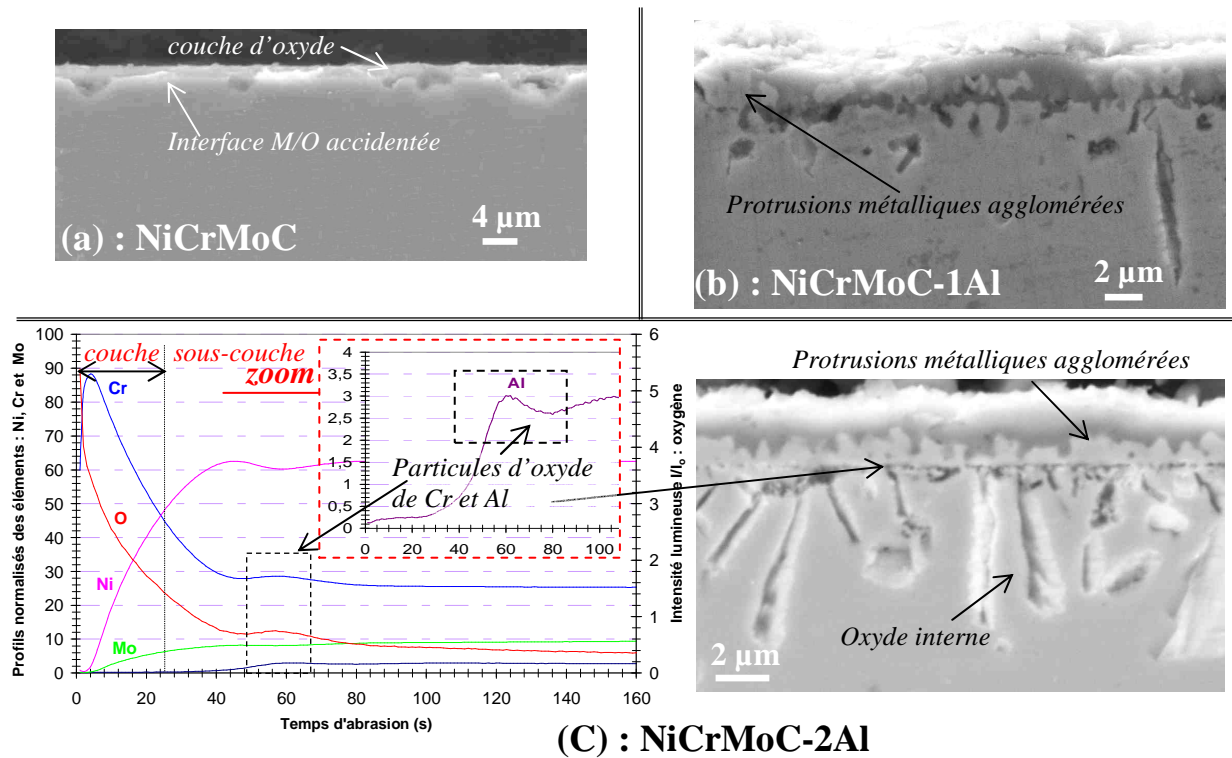


Figure 104 : Observations de la coupe transverse des alliages modèles : (a) NiCrMoC, (b) NiCrMoC-1Al et (c) NiCrMoC-2Al accompagnée de son analyse SDL après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

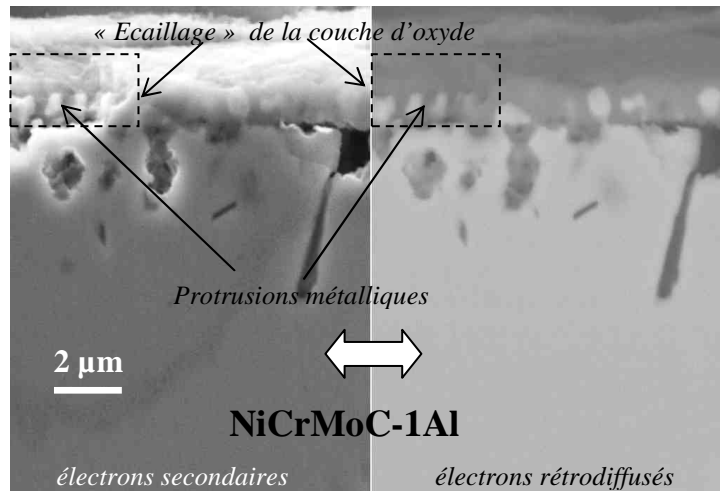


Figure 105 : Observation d'une « écaillage » de la couche d'oxyde de l'alliage modèle NiCrMoC-1Al après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

La coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti ne montre pas de modification notable par rapport à celle observée après le palier en température à 850°C durant 20 heures.

Les différentes épaisseurs des couches d'oxyde sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	NiCrMoC	NiCrMoC-1Al	NiCrMoC-2Al	NiCrMoC-2Al-0,4Ti
e (µm)	~ 3	~ 2,2	~ 2	~ 1,6

Tableau 36 : Estimations des épaisseurs des couches d'oxyde des alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

#### Résumé :

L'examen microscopique des coupes transverses des alliages modèles confirme que l'interface métal/oxyde évolue en fonction de la quantité de monoxyde en carbone produite. Les protrusions métalliques, observées après 20 heures à 850°C, commencent à s'agglomérer. A l'instar de l'Inconel 617, nous retrouvons des particules d'oxyde de chrome et d'aluminium non détruites à l'interface originelle.

### **IV.2.2 Cycle à un palier de 850°C suivi d'une rampe en température jusqu'à 1 200°C**

#### IV.2.2.1 Analyses par thermogravimétrie et par CPG

La variation en monoxyde de carbone obtenue avec les alliages modèles NiCrMoC ( $\text{PH}_2\text{O} = 6,5 \mu\text{bar}$ ), NiCrMoC-1Al ( $\text{PH}_2\text{O} = 7 \mu\text{bar}$ ), NiCrMoC-2Al ( $\text{PH}_2\text{O} = 6,5 \mu\text{bar}$ ) et NiCrMoC-2Al-0,4Ti ( $\text{PH}_2\text{O} = 6,5 \mu\text{bar}$ ) en fonction du temps est présentée à la figure 106-a. Comme avec



l'Inconel 617, la rampe de température vers 1 200°C permet d'exacerber le dégagement de monoxyde de carbone qui se manifeste soit par un pic avec les alliages modèles NiCrMoC et NiCrMoC-1Al, soit par deux pics dans le cas des alliages modèles NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti. Contrairement aux résultats acquis à la température de 980°C, l'aluminium a un effet inverse puisque le passage de l'alliage modèle NiCrMoC à l'alliage modèle NiCrMoC-2Al diminue la quantité de monoxyde de carbone dégagé.

L'effet de ces deux éléments mineurs sur la température  $T_A$  est retrouvé (tableau 37). Notons au passage que la rampe de température a permis de déterminer avec précision la température  $T_A$  de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti et de mettre en avant le rôle majeur du titane dans la protection de l'alliage vis-à-vis de la destruction de la couche d'oxyde avec un décalage de la température  $T_A$  de + 96°C par rapport à NiCrMoC.

	NiCrMoC	NiCrMoC-1Al	NiCrMoC-2Al	NiCrMoC-2Al-0,4Ti
$T_A \pm 3,5^\circ\text{C}$	891	899	921	987

**Tableau 37 : Températures  $T_A$  de début de dégagement de monoxyde de carbone obtenues à partir des alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai de 850°C (20 h) + 1 200°C sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.**

L'allure de l'évolution de la production d'hydrogène (figure 106-a) est constante au cours de la rampe de température à 1 200°C ce qui est signifie que la vapeur d'eau est le réactif limitant dans le processus d'oxydation. La production d'hydrogène suite au dégagement brutal de monoxyde de carbone (caractérisée par le point D') obtenue dans le cadre des essais réalisés avec l'Inconel 617 n'est pas observée dans ces conditions.

La prise de masse des alliages modèles associée au dégagement de monoxyde de carbone est présentée à la figure 106-b. Lorsque la quantité en monoxyde de carbone produite est importante la perte de masse enregistrée l'est également comme en témoigne la perte de masse négative obtenue avec l'alliage modèle NiCrMoC. D'ailleurs, c'est le seul alliage pour lequel il n'y a pas de reprise de masse à court terme. Au cours du refroidissement nous notons une perte de masse (écaillage de la couche d'oxyde) pour l'ensemble des alliages modèles.



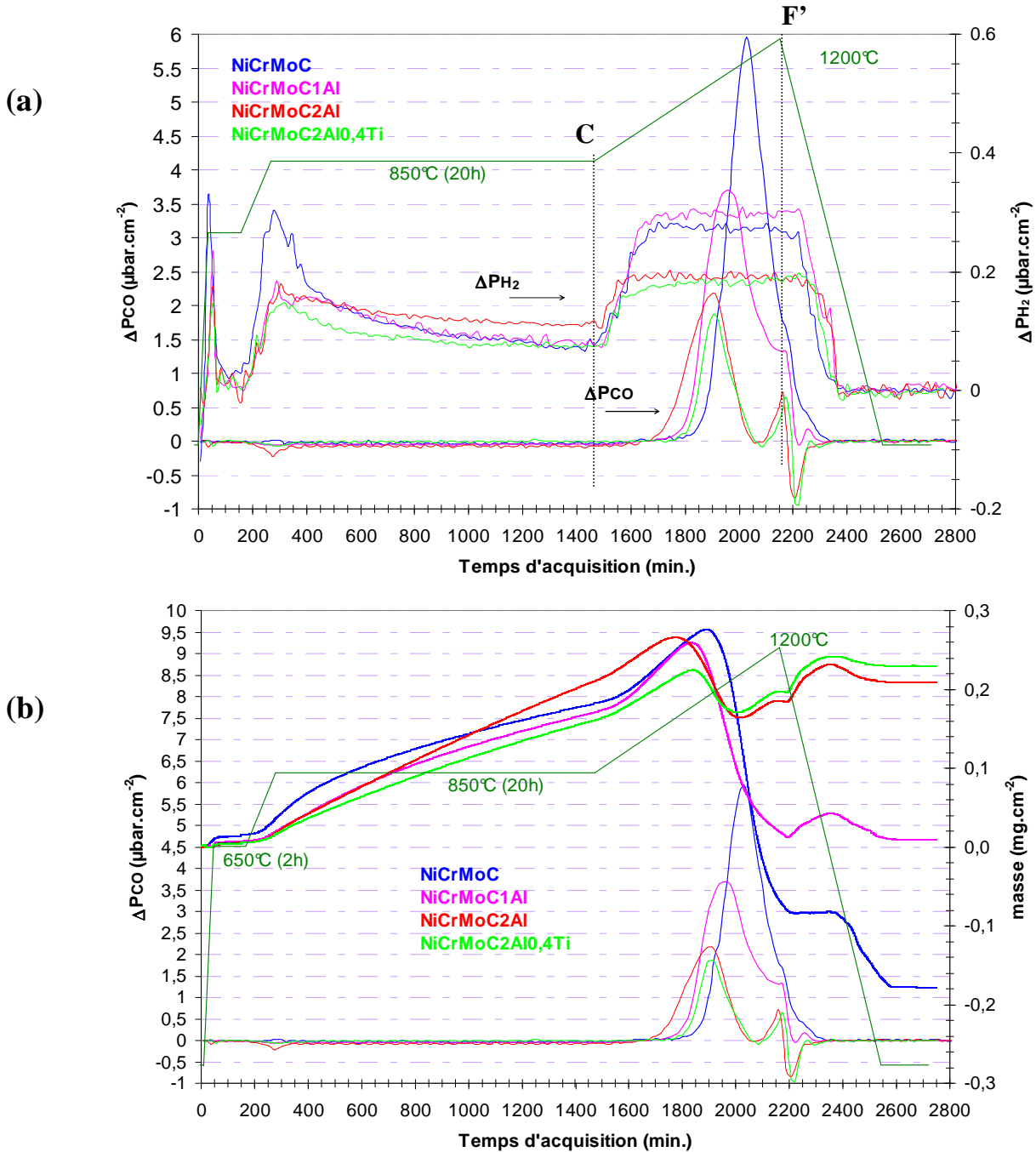


Figure 106 : Variations : (a) des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et (b) de la prise de masse associée au monoxyde de carbone au cours d'un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Résumé :

La rampe de température jusqu'à 1 200°C à la suite de l'isotherme de 20 heures à 850°C a permis d'exacerber le dégagement de monoxyde de carbone et de mettre en avant les effets de l'aluminium et du titane. L'addition d'aluminium et de titane dans l'alliage modèle à base de NiCrMoC diminue la quantité de monoxyde de carbone produite et décale la température critique T<sub>A</sub> vers les hautes températures.

#### IV.2.2.2 Bilan massique

Le bilan massique dressé après la programmation de température avec la rampe vers 1200°C est donné au tableau 38. On notera que la masse de monoxyde de carbone diminue avec l'ajout d'aluminium puis de titane dans la composition de l'alliage modèle à base de NiCrMoC. Une évolution identique est notée aussi avec la masse du composé volatil qui a été noté pour chaque alliage modèle (la masse expérimentale qui a permis de déduire la masse du composé volatil est celle qui est donnée avant la perte de masse (écaillage de la couche d'oxyde) observée lors de la descente en température). Par conséquent, nous pouvons dès à présent conclure, via l'alliage modèle NiCrMoC, que le composé volatil est à base de chrome. A partir de ce bilan, nous confirmons que l'oxydation par la vapeur d'eau est de plus en plus diminuée avec l'ajout d'aluminium et de titane dans l'alliage modèle NiCrMoC.

$T_A$ (°C)		<i>masse expérimentale</i>	$m(C)_{CO}$	$m(O)_{CO}$ (Eq. 9)	$m(O)_{H_2}$	$m_{vap}$ (Eq. 40)
<i>NiCrMoC</i>						
$891 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	-0,22.10 <sup>-2</sup>	-19.10 <sup>-2</sup>	-25.10 <sup>-2</sup>	55,15.10 <sup>-2</sup>	-11,37.10 <sup>-2</sup>
<i>NiCrMoC-1Al</i>						
$899 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	4,22.10 <sup>-2</sup>	-11.10 <sup>-2</sup>	-16,46.10 <sup>-2</sup>	42,11.10 <sup>-2</sup>	-10,43.10 <sup>-2</sup>
<i>NiCrMoC-2Al</i>						
$921 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	27,6.10 <sup>-2</sup>	-8,73.10 <sup>-2</sup>	-12,64.10 <sup>-2</sup>	55,88.10 <sup>-2</sup>	-6,91.10 <sup>-2</sup>
<i>NiCrMoC-2Al-0,4Ti</i>						
$987 \pm 3,5$	mg.cm <sup>-2</sup>	24,19.10 <sup>-2</sup>	-2,96.10 <sup>-2</sup>	-3,95.10 <sup>-2</sup>	32,56.10 <sup>-2</sup>	-1,46.10 <sup>-2</sup>

Tableau 38 : Comparaison entre le signal thermogravimétrique et la masse calculée, décomposée en une masse liée à la consommation du monoxyde de carbone ( $m(CO)_{CO}$ ), en une masse liée à la production d'hydrogène (respectivement à la consommation de la vapeur d'eau) ( $m(O)_{H_2}$ ) et en masse liée à la formation d'un composé volatil ( $m_{vap}$ ) suivi de l'estimation de la température critique  $T_A$  des alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Pour conclure sur ce bilan de masse, nous pouvons mentionner que la masse perdue par décollement de la couche d'oxyde (lors de la descente en température) apparaît uniquement lorsque la température est supérieure à  $T_A$  et elle a tendance à augmenter lorsque la température passe de 980°C à 1 200°C (figure 107). Nous pouvons rapprocher cette évolution à celle de la masse de monoxyde de carbone produite ce qui confirmerait l'hypothèse déjà avancée avec l'Inconel 617 que la réaction de destruction de la couche d'oxyde (R. 13) diminuerait l'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat métallique.

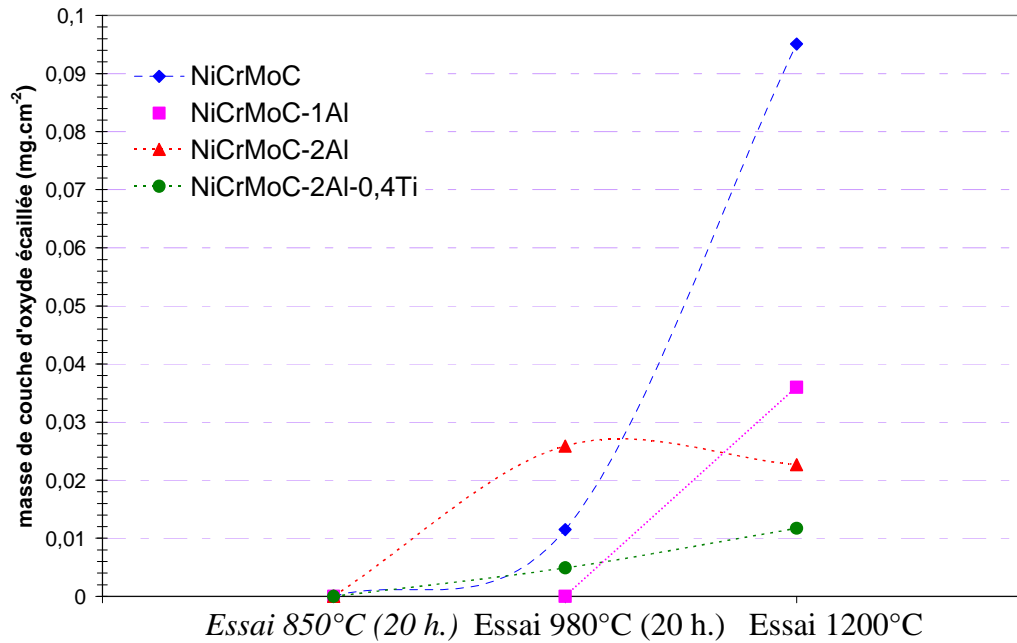


Figure 107 : Evolution de la masse liée à l'écaillage de la couche d'oxyde en fonction des différents essais menés : 850°C (20 h), 850°C (20 h) + 980°C (20 h) et 850°C (20 h) + 1 200°C.

#### IV.2.2.3 Observation de surfaces

Les forts dégagements de monoxyde de carbone observés précédemment ont des conséquences notables sur l'interprétation des surfaces des alliages modèles. La surface de l'alliage modèle NiCrMoC présente une hétérogénéité entre la tête (définie par 1/3 de la surface de l'échantillon) et le reste de l'échantillon. En tête de l'échantillon, nous discernons un reliquat de couche d'oxyde localisé à l'aplomb des joints de grains (figure 108-a). Cet oxyde de chrome qui apparaît dense et facetté semble avoir subi une destruction se propageant sous la forme d'un disque comme le suggère fortement l'observation du bord de l'échantillon. Nous gardons à l'esprit que cette destruction de la couche d'oxyde est sans doute la conséquence d'un écaillage de la couche d'oxyde comme le confirmerait la perte de masse significative en fin d'essai. Le reste de la surface de l'alliage modèle (figure 108-b) est caractérisée par la présence de petites cristallites d'oxyde (~ 100 nm).

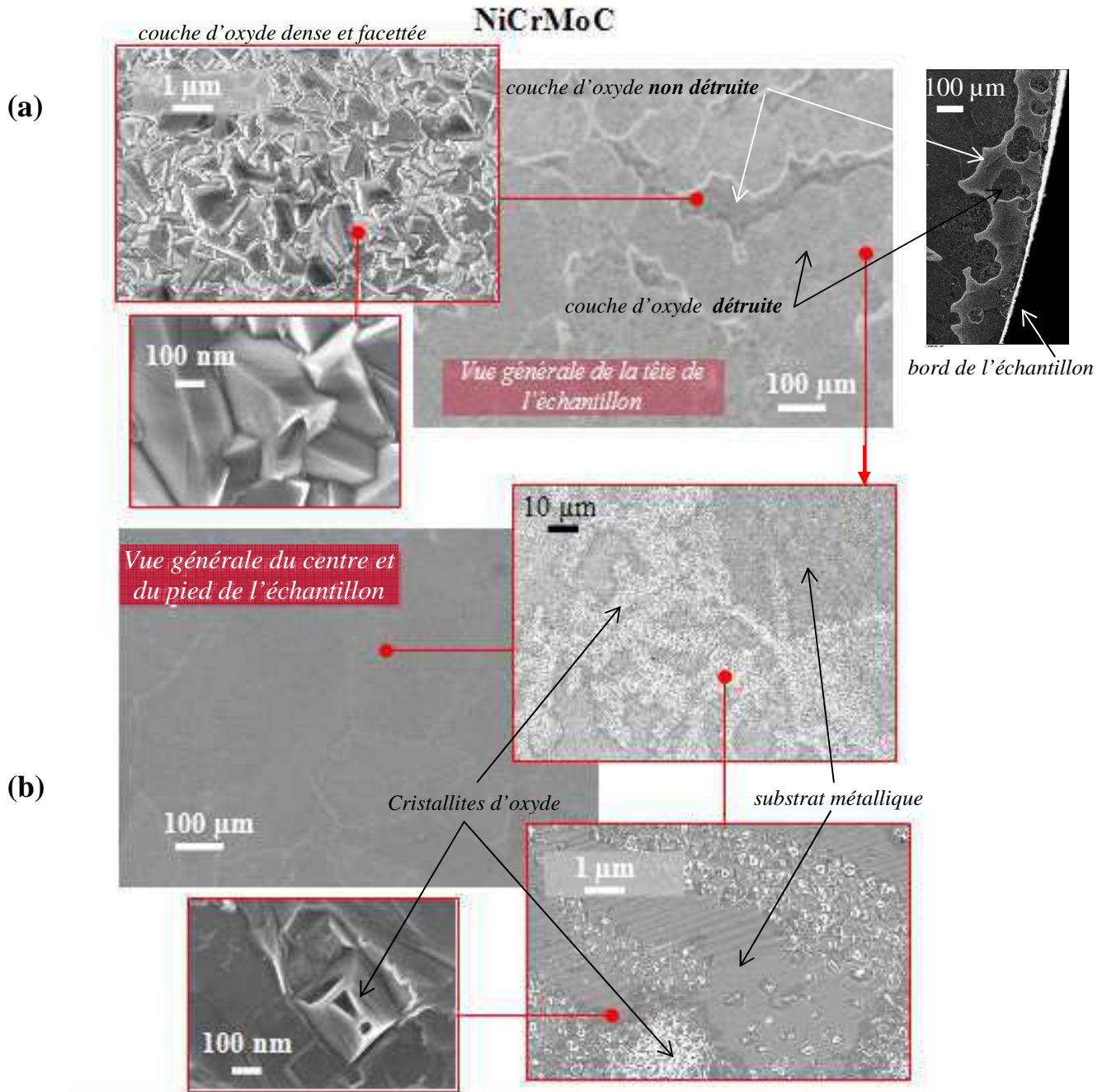


Figure 108 : Observations de la surface de l'alliage modèle NiCrMoC après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composé de 6,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 128 µbar de H<sub>2</sub> et 14 µbar de CO.

Bien que nous ayons noté un effet bénéfique de l'ajout d'aluminium dans la composition de l'alliage modèle NiCrMoC, il n'en demeure pas moins que la destruction de la couche est quasi-totale. Les observations des deux surfaces des alliages modèles possédant 1 % et 2 % d'aluminium étant très similaires nous avons fait le choix de présenter uniquement la surface de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al (figure 109). La surface, hétérogène, est constituée d'une part, par des « bosses » (Zone A) riches en chrome (tableau 39) sur lesquelles se sont développés des cristallites d'oxyde (~ 100 nm) riches en aluminium (Zone B) et d'autre part, par des « creux » laissant apparaître un oxyde d'aluminium (Zone C). Pour reprendre les différentes informations chimiques qui viennent d'être évoquées nous avons réalisé une cartographie X de la surface (figure 110) qui montre clairement que l'oxygène est associé à l'aluminium et non au chrome. Ainsi, nous concluons que la surface de l'alliage NiCrMoC-2Al (et NiCrMoC-1Al) est constituée



d'un seul oxyde à base d'aluminium (l'oxyde de chrome étant détruit) et des bosses riches en chrome métal.

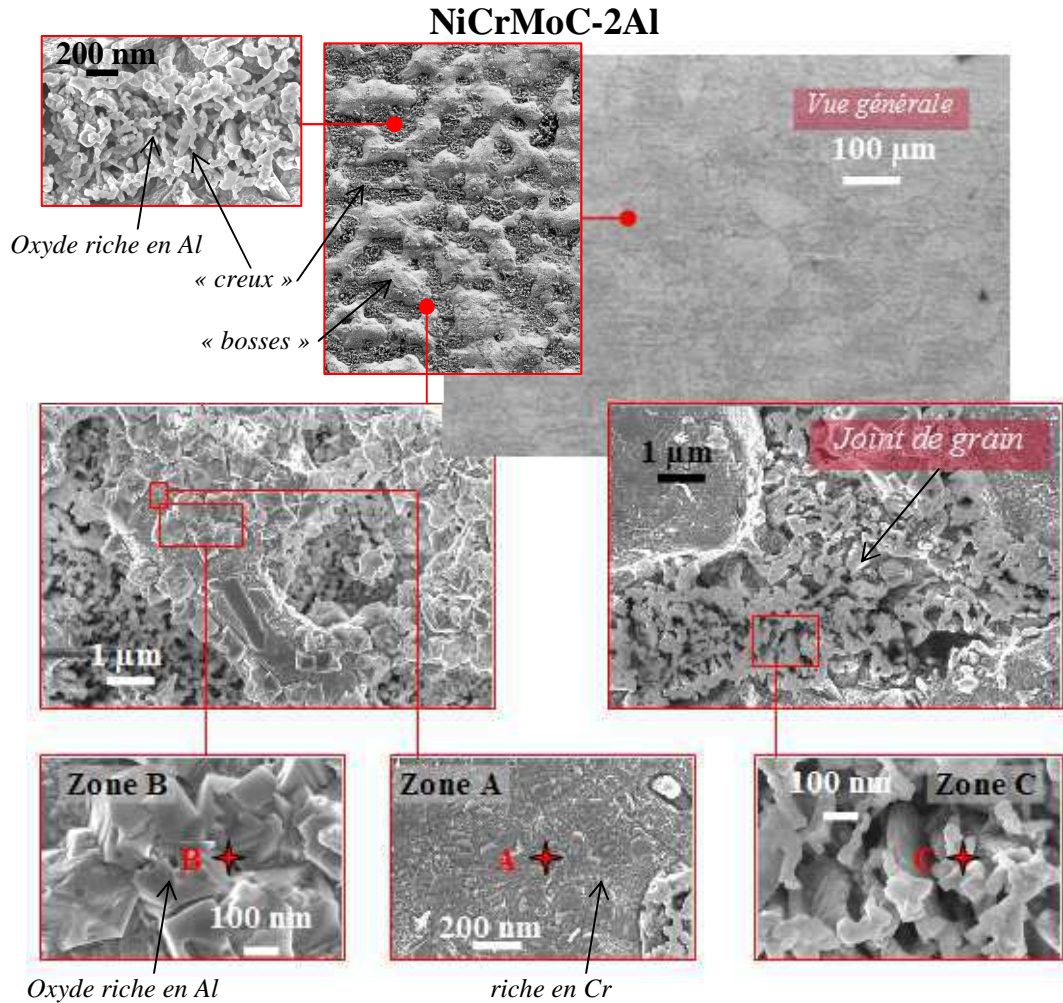


Figure 109 : Observations de la surface de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) + 1200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composé de 6,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 136 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

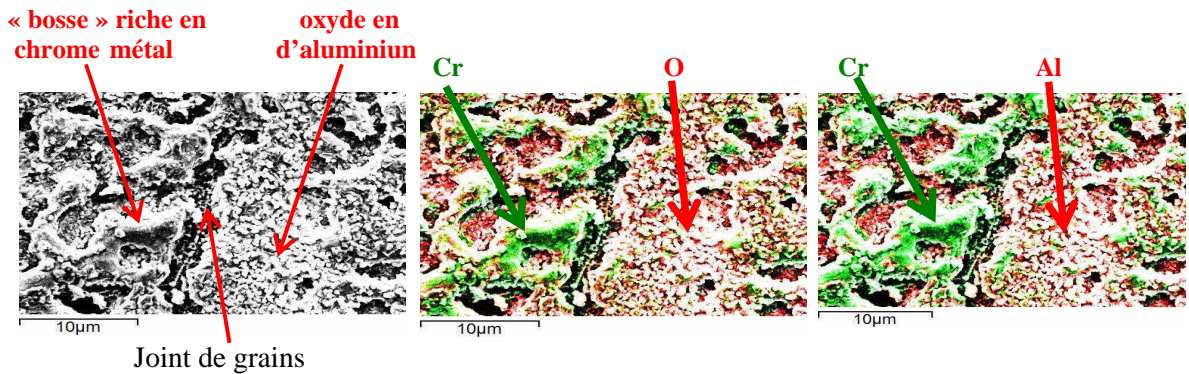


Figure 110 : Cartographies X des éléments Cr, Al et O pour une zone supposée représentative de la surface de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai de 850°C (20 h) + 1 200°C sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al
A	20	50,99	22,39	13,51	6,74	1,5	4,87
	5	33,24	44,30	14,50	4,56	3,13	0,27
B	20	16,66	14,38	38,70	0,88	2,54	26,84
	5	9,44	13,31	36,47	6,75	2,13	31,90
C	20	41,82	18,40	19,04	1,74	1,85	17,15
	5	2,90	14,64	37,84	0,78	0,82	43,02

Tableau 39 : Analyses par pointés EDS avec une tension de 20 kV et de 5 kV de la Zone A (matrice), la Zone B (cristallites) et C (joints de grains) de la couche de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6.4 µbar de H<sub>2</sub>O, 136 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

L'addition de 0,4 % en masse de titane à la composition NiCrMoC-2Al permet d'observer une surface partiellement détruite au niveau de l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (Zone C) (figure 111) laissant apparaître un oxyde riche en aluminium (tableau 40). En revanche, la couche d'oxyde est à base de chrome riche en titane et en aluminium (Zone A).

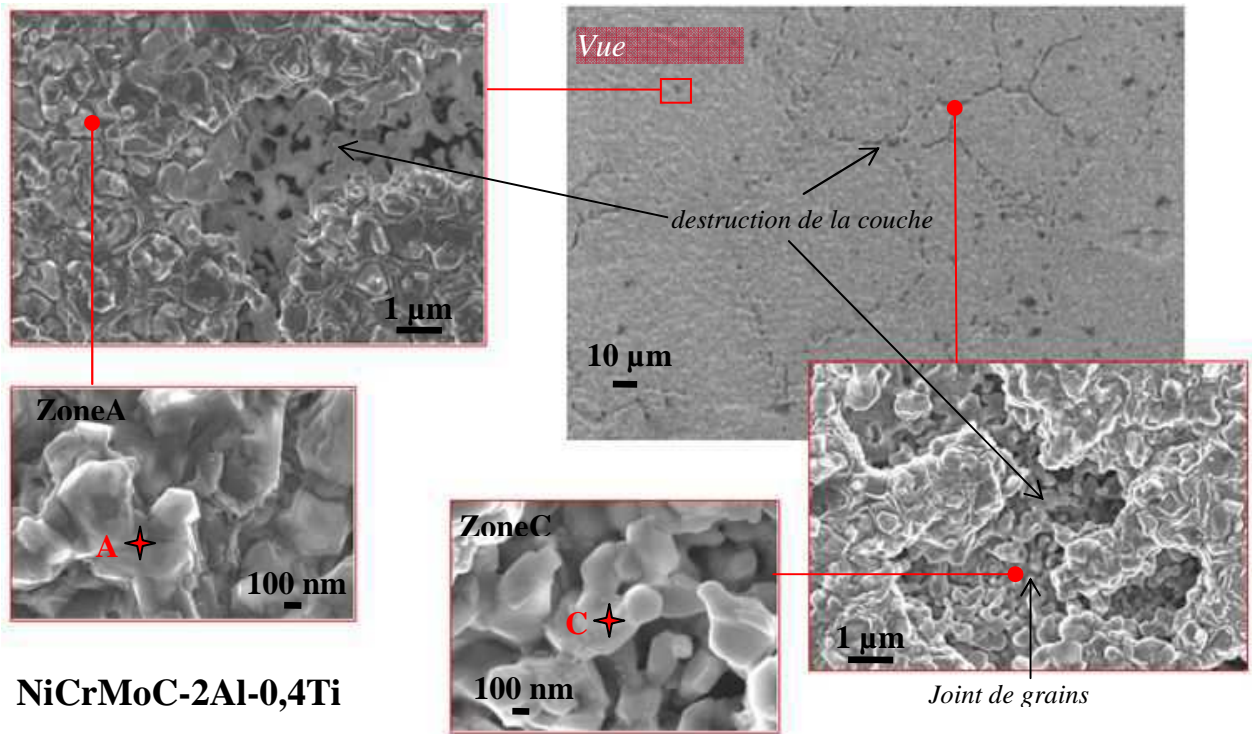


Figure 111 : Vues de surface de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composé de 6,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al	Ti
A	20	10,05	42,09	32,21	1,05	1,42	7,6	5,58
	5	8,74	36,63	28,03	1,44	1,24	12,69	11,23
C	20	20,77	11,12	33,51	2,89	1,89	29,20	0,62
	5	0	3,47	39,60	0	0,46	49,30	7,17

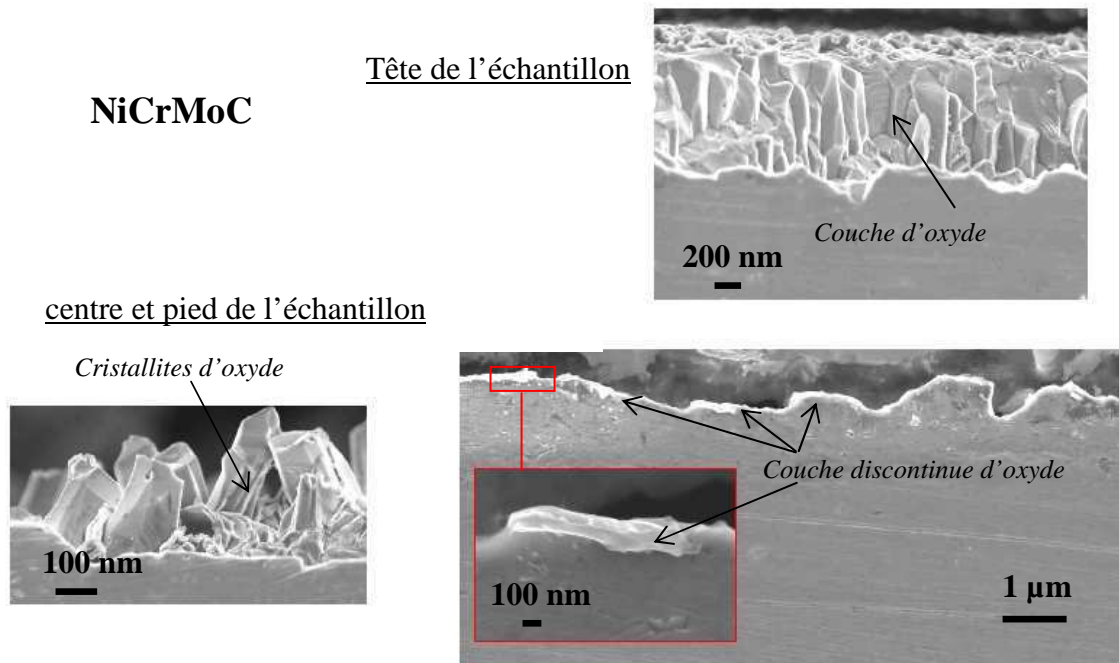
Tableau 40 : Analyses par pointés EDS avec une tension de 20 kV et de 5 kV de la Zone A (oxyde à l'aplomb des grains) et de la Zone C (oxyde à l'aplomb des joints de grains) de la surface de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composé d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.

**Résumé :**

L'analyse des surfaces des alliages modèles a montré que lors de la rampe en température vers 1 200°C la couche d'oxyde à base de chrome est détruite totalement excepté pour l'alliage modèle contenant du titane.

IV.2.2.4 Analyses en profondeur

Compte tenu de l'hétérogénéité de la surface de l'alliage NiCrMoC, l'observation en coupe transverse est réalisée dans deux régions distinctes à savoir la tête puis le centre accompagné du pied de l'échantillon. En tête de l'échantillon (figure 112), la couche d'oxyde est formée de grains colonnaires dont l'épaisseur est estimée à 1  $\mu\text{m}$ . Ensuite, les observations faites dans la région du centre et du pied de l'échantillon ont permis de détecter les cristallites d'oxyde de chrome et de fines plaques d'oxyde qui n'ont pas été observées lors de l'analyse en surface. Enfin, l'analyse SDL (figure 113) révèle un enrichissement en chrome en sous-couche sur une profondeur d'environ 33  $\mu\text{m}$  si l'on prend comme référence la vitesse d'abrasion de l'Inconel 617 (soit 4,5  $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ ).



**Figure 112 : Observations de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6,5  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 136  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .**



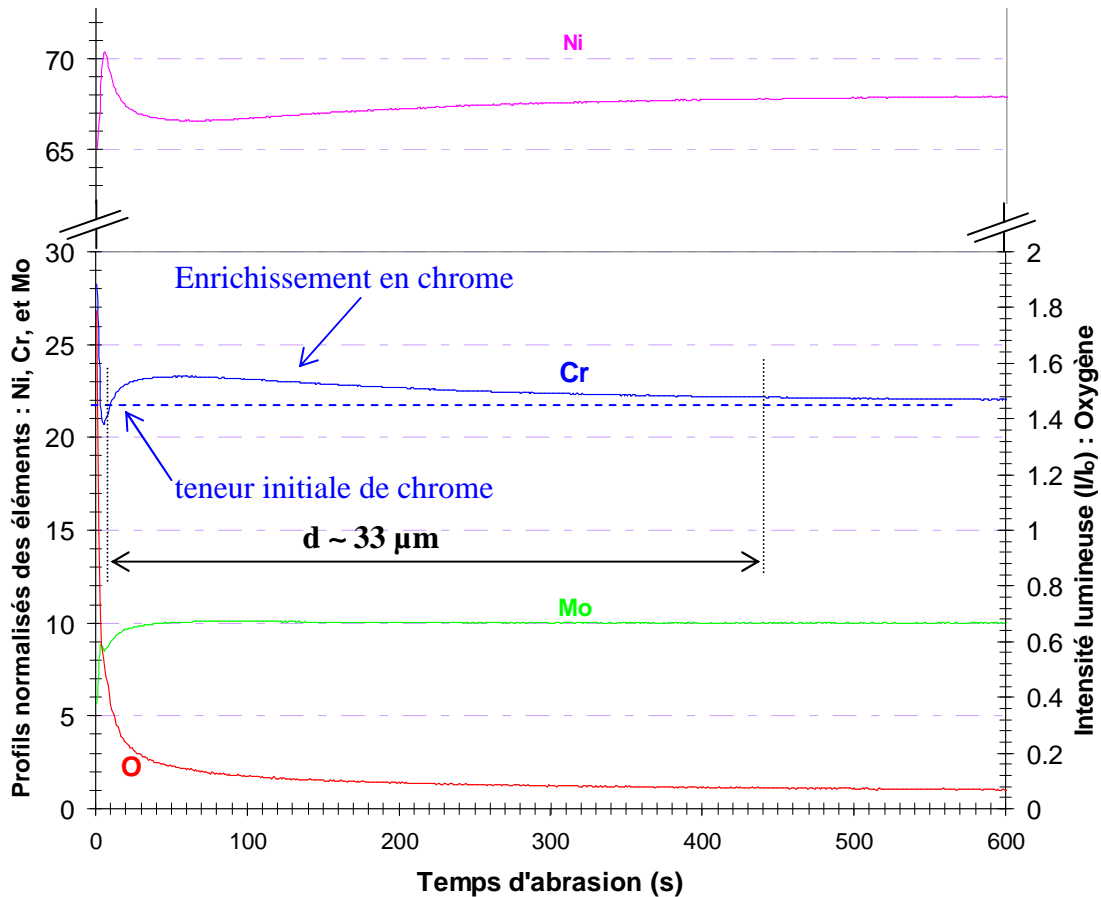


Figure 113 : Profils SDL normalisés des éléments Ni, Cr et Mo l'alliage modèle NiCrMoC obtenus après un essai de 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.

L'analyse de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al (figure 114) ne permet plus de distinguer les protrusions métalliques à l'interface métal/oxyde. En effet, elles se sont agglomérées pour former une « micro couche métallique » qui se situe au-dessus de particules d'oxyde riche en chrome et en aluminium (signature de l'interface originelle). La nouvelle interface métal/oxyde est très accidentée laissant apparaître les « bosses » et les « creux » observés lors de l'examen de la surface. Le pointé EDS effectué dans la « micro couche métallique » (tableau 41) montre que la teneur de chrome (~ 33 %) est supérieure à la teneur nominale. Cet enrichissement de chrome n'est pas uniquement localisé proche de la surface mais s'étend sur une profondeur de 16  $\mu\text{m}$  tout comme pour l'aluminium et l'oxygène (figure 115). Il faut lier ces enrichissements aux veines d'oxyde interne dont certaines qui sont connectées à la surface sont partiellement endommagées sur quelques micromètres de profondeur.

L'ensemble de ces propos reste également valable pour l'alliage modèle NiCrMoC-1Al où la profondeur de pénétration des veines d'oxyde interne composées de chrome et d'aluminium est estimée à 20  $\mu\text{m}$ .



### NiCrMoC-2Al

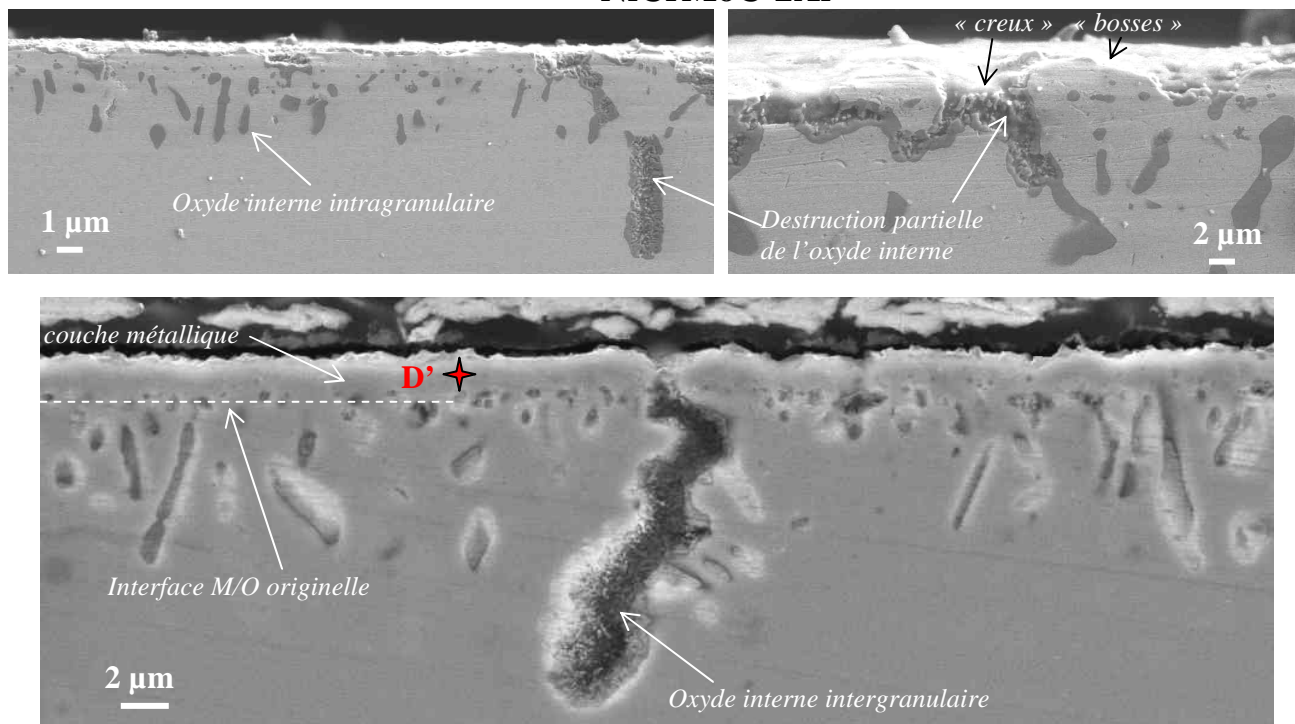


Figure 114 : Observations de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6,5 µbar de H<sub>2</sub>O, 130 µbar de H<sub>2</sub> et 15 µbar de CO.

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al
D'	5	54,84	32,99	0,15	9,46	2,33	0,23

Tableau 41 : Analyses par pointés EDS du méta couche métallique de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al après un essai à 850°C (20h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.

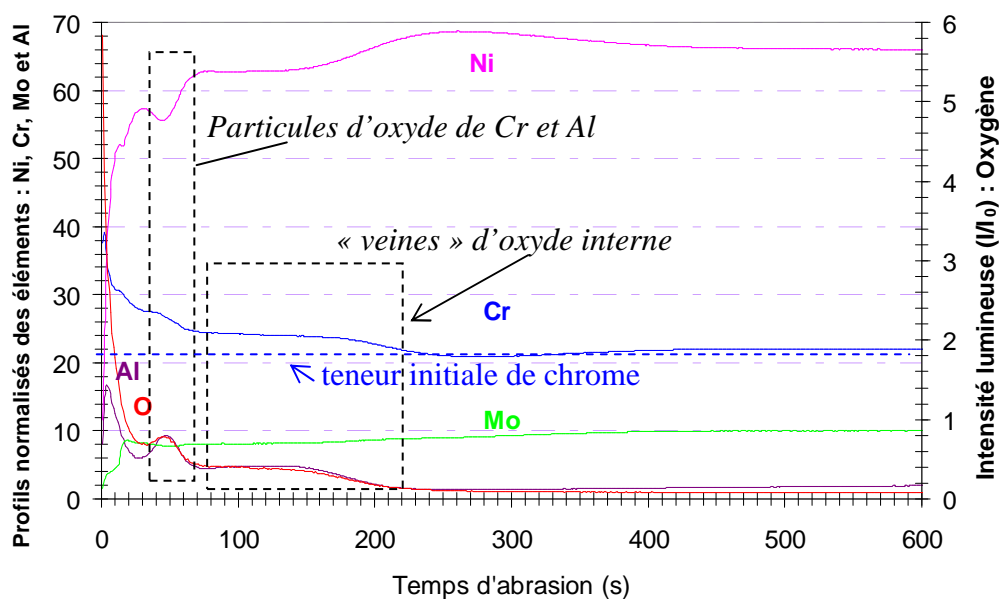


Figure 115 : Profils SDL normalisés des éléments Ni, Cr et Mo de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al obtenus après un essai de 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Le seul alliage modèle qui présente une couche d'oxyde bien qu'il y ait eu un écaillage de la couche d'oxyde (voir paragraphe IV.2.2.1) est l'alliage modèle contenant du titane. La coupe transverse révèle une épaisseur de couche d'oxyde de quelques centaines de nanomètres et une interface métal/oxyde accidentée ne présentant plus les protrusions métalliques couramment observées à 850°C (figure 116). L'analyse chimique de la couche d'oxyde révèle un oxyde de chrome enrichi en aluminium (15 %) et en titane (10 %) (tableau 42). Quant à la sous-couche, nous retrouvons par SDL (figure 117) un oxyde de chrome et d'aluminium sur une profondeur de 17  $\mu\text{m}$  environ ce qui doit correspondre aux veines d'oxyde interne observées par MEB.

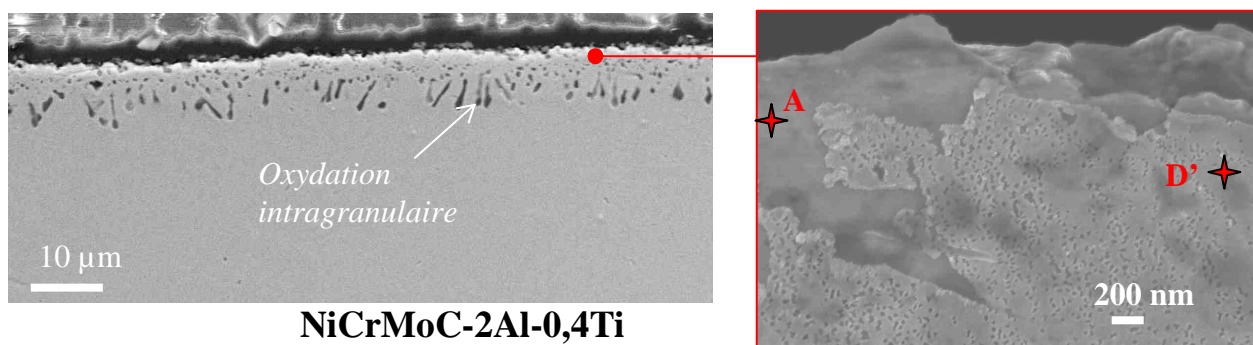


Figure 116 : Observations de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti après un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée de 6,5  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 130  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 15  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

Zone	Tension (kV)	Ni	Cr	O	Mo	C	Al	Ti
A	5	27,54	20,49	28,78	3,57	2,96	10,51	6,15
D'	5	60,04	28,10	0,97	8,47	1,35	0,97	0,1

Tableau 42 : Analyses par pointés EDS avec une tension de 5 kV de la couche métallique de l'alliage NiCrMoC-2Al après un essai d'oxydation de 20 heures à 850°C sous l'atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau.

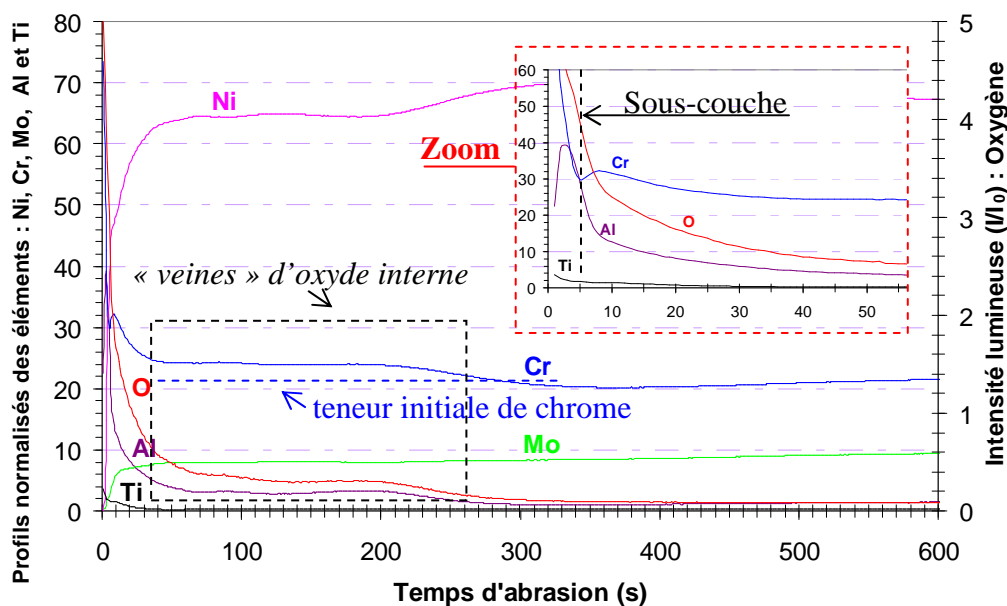


Figure 117 : Profils SDL des éléments métalliques de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti et de l'oxygène obtenus après un essai de 850°C (20 h) + 1 200°C sous l'atmosphère d'hélium impur composé de 5  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , 132  $\mu\text{bar}$  de  $\text{H}_2$  et 14  $\mu\text{bar}$  de  $\text{CO}$ .

**Résumé :**

L'analyse microscopique des coupes transverses des alliages modèles a révélé d'une part, la formation d'une « micro couche métallique » riche en chrome au-dessus de l'interface originelle et d'autre part, un enrichissement en chrome dans les veines d'oxyde interne d'aluminium.

### **IV.3 Synthèse des résultats expérimentaux.**

Cette partie a été consacrée à l'étude de l'influence de l'aluminium et de la synergie aluminium – titane sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde à travers les alliages NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti. Pour favoriser la réaction de destruction de la couche nous avons appliqué les programmations thermiques suivantes : 850°C (20 h) + 980°C (20 h) et 850°C (20 h) + 1 200°C et utilisé l'atmosphère d'hélium impur avec la composition suivante : une moyenne teneur en vapeur d'eau, environ 130 µbar d'hydrogène et environ 15 µbar de monoxyde de carbone. De cette campagne d'essais, il ressort que :

► Parmi les deux programmations thermiques seule celle avec la rampe de température vers 1200°C a permis d'obtenir des dégagements de monoxyde de carbone intenses et de révéler les effets de l'aluminium et du titane sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde. L'ajout d'aluminium puis de titane a permis de diminuer nettement la quantité de monoxyde de carbone produite (figure 118) ;

► La température critique  $T_A$  est sensible à la composition des alliages modèles. Elle augmente avec l'ajout d'aluminium et de titane (figure 118) ;

► Pour de faibles dégagements de monoxyde de carbone comme ceux obtenus avec la programmation thermique à deux paliers de température, l'observation des couches d'oxyde des alliages modèles à l'exception de NiCrMoC-2Al-0,4Ti a révélé la présence de régions dépourvues de couche d'oxyde. Bien que leur forme quasi-circulaire ne soit pas typique d'un écaillage de la couche d'oxyde, la perte de masse « accidentelle » observée lors de la descente en température suggère fortement un écaillage de la couche d'oxyde. Ces mêmes faits expérimentaux, plus prononcés, sont observés avec l'alliage modèle NiCrMoC après que la température de 1 200°C soit atteinte.

L'observation des surfaces des alliages modèles après 1 200°C a révélé, à l'exception de l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti, une disparition quasi-totale (pour NiCrMoC) voire totale de la couche de chromine à la surface. Nous en avons conclu, suite à nos analyses microscopiques et thermogravimétriques, que la destruction de la couche d'oxyde n'était pas seulement liée à la réaction de destruction (R. 13) mais aussi (et en grande partie) à l'écaillage. Un lien de cause à effet semble néanmoins se dégager puisque l'écaillage de la couche d'oxyde est de plus en plus important avec l'augmentation de la production de monoxyde de carbone.

La présence de titane dans l'alliage modèle NiCrMoC-2Al permet de minimiser l'écaillage de la couche d'oxyde puisque c'est le seul alliage qui présente une fine couche d'oxyde partiellement détruite. Le comportement de l'alliage modèle contenant du titane tend, une fois de plus, vers le comportement de l'Inconel 617.

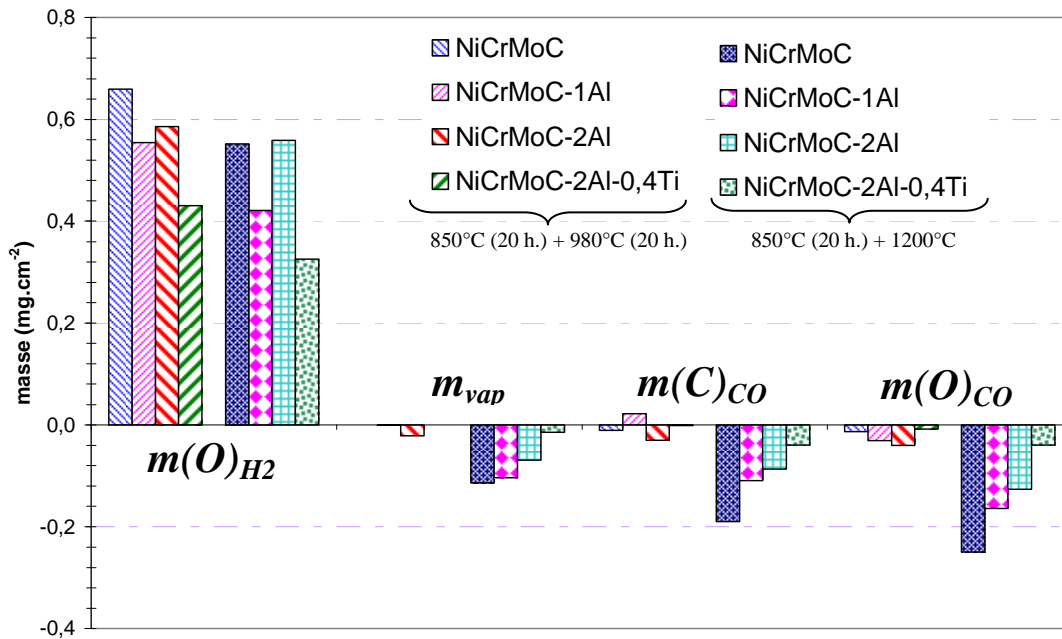


Figure 118 : Evolution des différentes masses déduites à partir des résultats expérimentaux obtenus avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti sous une atmosphère d'hélium impur composée d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, de  $\sim 130 \mu\text{bar}$  d'hydrogène et de  $\sim 15 \mu\text{bar}$  de monoxyde de carbone au cours des essais à  $850^\circ\text{C}$  (20 h) +  $980^\circ\text{C}$  (20 h) et  $850^\circ\text{C}$  (20 h) +  $1200^\circ\text{C}$ .

## IV.4 Température critique $T_A$

La compréhension de la réaction de destruction de la couche d'oxyde passe aussi par l'étude de la température de début de réaction qui est notée par usage  $T_A$ . Dans cette partie, nous discutons des effets de la vapeur d'eau, de l'aluminium et du titane sur la variation de la température critique à partir de nos résultats expérimentaux. Pour entamer cette discussion, nous aborderons également l'influence de la pression partielle en monoxyde de carbone sur  $T_A$ .

### IV.4.1 Influence de la pression partielle de monoxyde de carbone

Les températures  $T_A$  expérimentales obtenues à partir de la variation de la pression partielle en monoxyde de carbone contenue dans l'hélium impur PNP représentent déjà une base de données suffisante pour définir une température maximale de fonctionnement des RHT. Comme nos atmosphères d'hélium impur contiennent une teneur en vapeur d'eau plus importante que celles des futurs réacteurs, nous avons retracé la courbe expérimentale représentant la pression partielle en monoxyde de carbone en fonction de  $1/T_A$  obtenue avec l'Inconel 617 pour une moyenne teneur en vapeur d'eau. La gamme de pression partielle en monoxyde de carbone étudiée est comprise entre  $1,8 \mu\text{bar}$  et  $60 \mu\text{bar}$ . Les résultats expérimentaux sont présentés à la figure 119.

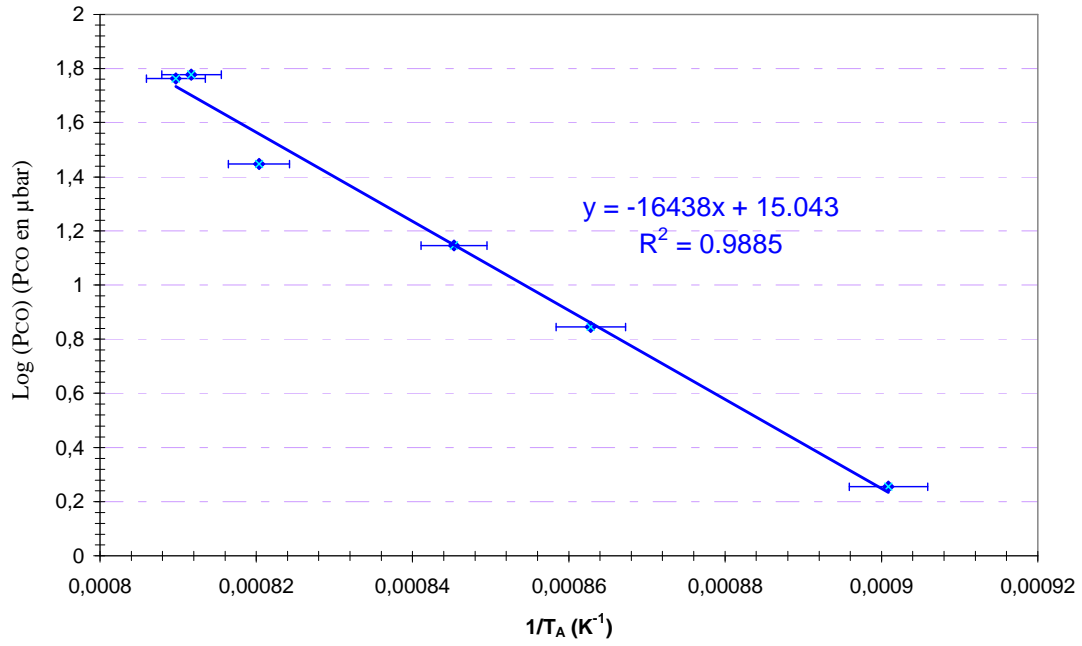
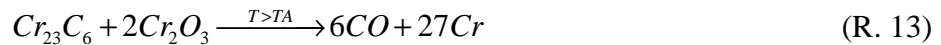


Figure 119 : Evolution de la température critique  $T_A$  déterminée à partir de l'Inconel 617 pour une gamme de pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre 1,8  $\mu\text{bar}$  et 60  $\mu\text{bar}$  et pour une moyenne teneur en vapeur d'eau.

Pour expliquer les variations de  $T_A$  en fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone nous allons nous appuyer sur des considérations thermodynamiques. La réaction de destruction est associée à une variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et d'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ). Les principes de la thermodynamique assurent que ces grandeurs sont indépendantes du chemin réactionnel suivi et sont reliées entre elles par la relation  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . La variation d'enthalpie libre de la réaction est définie par  $\Delta G^\circ = -R \cdot T_A \ln(K_{eq})$ . En combinant les deux relations, la constante d'équilibre de la réaction de destruction de la couche d'oxyde s'écrit comme une fonction inverse de la température :

$$\log(K_{eq}(T_A)) = -\frac{\Delta H^\circ}{T_A \cdot R \cdot \ln(10)} + \frac{\Delta S^\circ}{R \cdot \ln(10)} \quad (\text{Eq. 41})$$

La constante d'équilibre de la réaction de destruction de la couche est donnée par :



$$\log(K_{eq}(T_A)) = 27 \cdot \log(a_{Cr}) + 6 \cdot \log(PCO) \quad (\text{Eq. 42})$$

En combinant les équations (Eq. 41) et (Eq. 42), nous obtenons :

$$\log(PCO) = -\frac{\Delta H^\circ}{6 \cdot T_A \cdot R \cdot \ln(10)} + \frac{\Delta S^\circ}{6 \cdot R \cdot \ln(10)} - \frac{27}{6} \cdot \log(a_{Cr}) \quad (\text{Eq. 43})$$

L'ajustement des points expérimentaux de la figure 119 par une équation du type  $\log(PCO) = a/T + b$  permet de déterminer l'enthalpie expérimentale ( $\Delta H^\circ_{exp}$ ) de la réaction de destruction. Pour une mole de chromine réduite,  $\Delta H^\circ_{exp}$  est égale à  $a \cdot 3 \cdot R \cdot \ln(10)$  et prend la valeur de  $944 \pm 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le signe de  $\Delta H^\circ_{exp}$  est conforme à l'expérience puisque la réaction est

endothermique ce qui signifie que l'augmentation de la température à pression partielle en monoxyde de carbone constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la production de monoxyde de carbone. D'après les tables thermodynamiques (*FactSage*), l'enthalpie de la réaction (R. 13) est d'environ  $919 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour une température comprise entre  $850^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . La valeur expérimentale de l'enthalpie est proche de celle donnée par la thermodynamique et confirme ainsi que le dégagement de monoxyde de carbone produit à partir de  $T_A$  doit être interprété comme le début de la destruction de la couche d'oxyde par la réaction (R. 13).

#### IV.4.2 Influence de la pression partielle en vapeur d'eau à travers l'activité du chrome

Les essais réalisés avec l'Inconel 617 sous une moyenne et une forte teneur en vapeur tendent à montrer que la température critique est sensible à la teneur en vapeur d'eau. Pour confirmer cette tendance, nous avons reconduit une série de tests avec l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium impur à teneur en vapeur d'eau variable (de  $2,7$  à  $21 \mu\text{bar}$ ) et sous une pression partielle en monoxyde de carbone et en hydrogène fixée respectivement à  $15 \mu\text{bar}$  et à  $130 \mu\text{bar}$ . L'évolution de la température  $T_A$  est tracée ci-dessous :

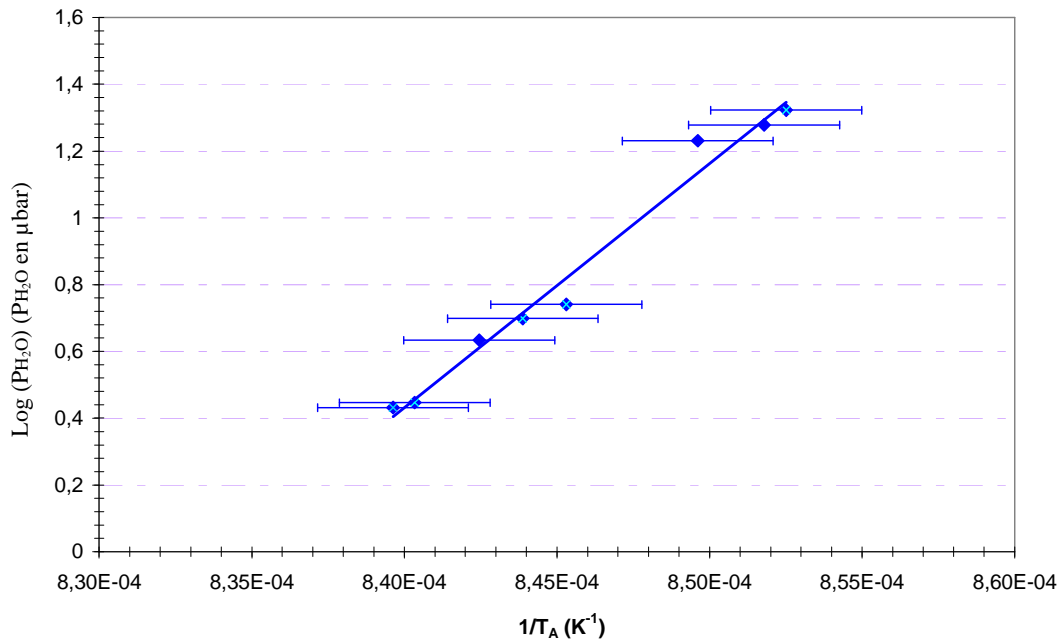


Figure 120 : Evolution de la température critique  $T_A$  déterminée avec l'Inconel 617 pour une gamme de pression partielle en vapeur d'eau comprise entre  $2,7 \mu\text{bar}$  et  $21 \mu\text{bar}$  et pour une pression partielle en monoxyde de carbone constante ( $15 \mu\text{bar}$ ).

La figure 120 montre qu'il existe bien une influence de la vapeur d'eau sur la température  $T_A$  puisque plus la teneur en vapeur d'eau diminue plus la température  $T_A$  augmente [102, 103]. Pour une variation de vapeur d'eau de  $18 \mu\text{bar}$ ,  $T_A$  diminue de  $18^\circ\text{C}$ . L'interprétation de l'effet de la vapeur d'eau n'est pas aisée puisqu'elle n'intervient pas directement dans l'équilibre de la réaction (R. 13). Dans le chapitre III, nous avons souligné que la concentration massique du chrome déterminée à l'interface métal/oxyde diminuait lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmentait c'est-à-dire lorsque la teneur en vapeur d'eau augmentait. En supposant que la



diminution de la concentration massique de chrome entraîne une diminution de l'activité du chrome à l'interface métal/oxyde, l'évolution de la température  $T_A$  peut être expliquée par l'équation (Eq. 44).

$$\log(a_{Cr}) = -\frac{1}{27} \left( \frac{\Delta G^\circ}{\ln(10) \cdot R \cdot T_A} + 6 \cdot \log(PCO) \right) \quad (\text{Eq. 44})$$

A pression partielle en monoxyde de carbone constante, la diminution de l'activité du chrome provoque une diminution de la constante d'équilibre ( $K_{eq}(T_A)$ ) et donc de la température  $T_A$ . A partir des données thermodynamiques, on peut tracer l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température ou encore en fonction de la teneur en vapeur d'eau à l'aide de la figure 120.

La courbe, présentée à la figure 121, montre que l'activité du chrome dans l'Inconel 617 passe de 0,71 à 0,65 quand la teneur en vapeur d'eau augmente de 3 à 21  $\mu\text{bar}$ . L'influence de l'activité du chrome sur la température critique avait déjà été soulevée par une comparaison des températures  $T_A$  obtenues entre deux alliages qui sont l'Inconel 617 et l'Haynes 230 [104, 105] et par Quadackers [9] en testant des alliages à teneur en chrome variable.

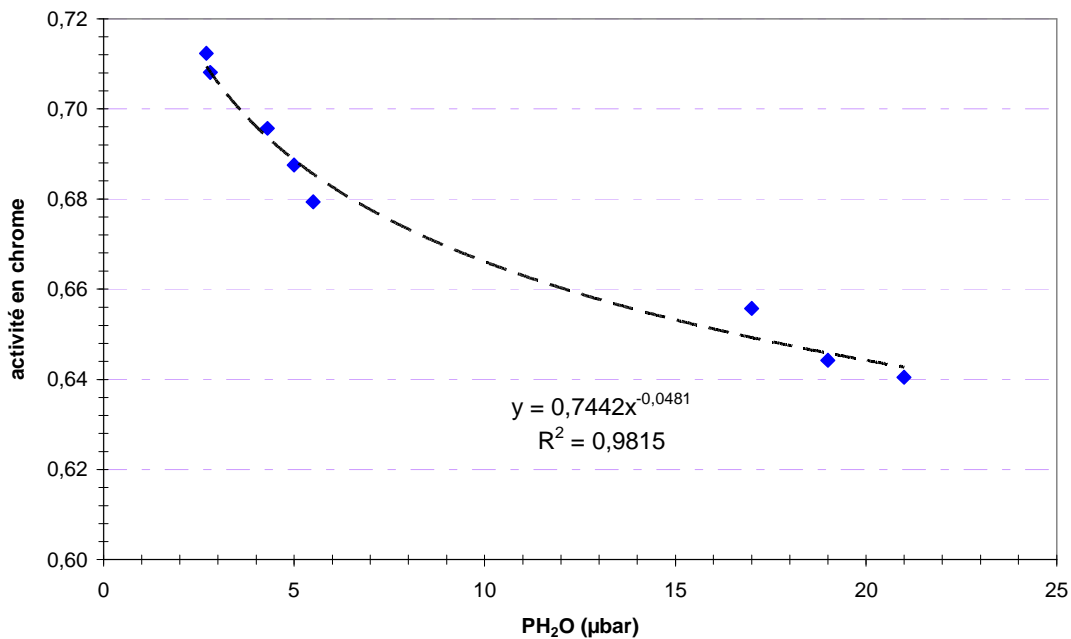


Figure 121 : Evolution de l'activité du chrome de l'Inconel 617 en fonction de la teneur en vapeur d'eau via les températures  $T_A$  et de l'équation (Eq. 44).

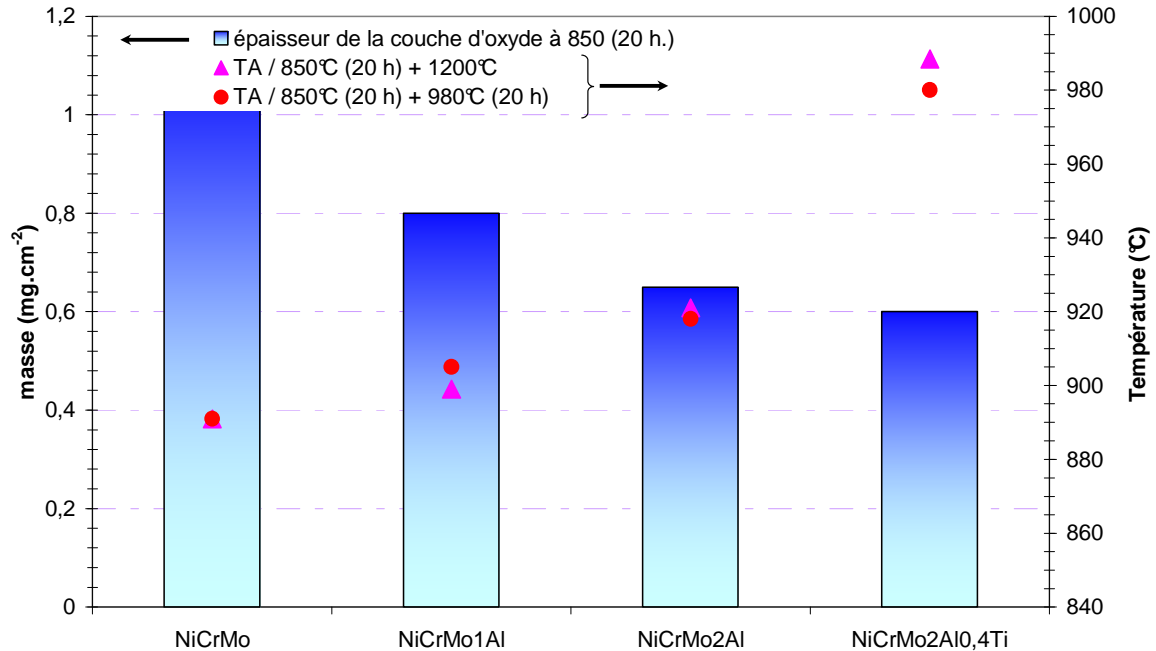
L'activité « apparente » du chrome devient un paramètre, comme la pression partielle de monoxyde de carbone, à prendre en considération dans l'évaluation de la température maximale de fonctionnement du réacteur.

#### IV.4.3 Influence de l'aluminium et de la synergie aluminium – titane

La température de la réaction de destruction de la couche d'oxyde évolue aussi en fonction de la composition des alliages modèles. Une augmentation de  $T_A$  est notée lorsque



l'aluminium puis le titane sont ajoutés à l'alliage modèle NiCrMoC [101]. Sur la base de nos considérations précédentes, l'évolution de la température  $T_A$  s'explique à nouveau si l'on reporte l'épaisseur des couches d'oxyde avant destruction (c'est-à-dire à la fin du palier à 850°C) comme le montre la figure 122. L'utilisation de ces alliages modèles montre une fois de plus l'importance de l'activité « apparente » du chrome mais surtout l'influence que peuvent avoir les éléments mineurs comme l'aluminium et le titane sur cette valeur.



**Figure 122 : Corrélation entre la température critique  $T_A$  déterminée lors des essais de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) et de 850°C (20 h) + 1 200°C et l'épaisseur de la couche d'oxyde après l'essai de 850°C (20 h) avec les alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al, NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti.**

La campagne d'essai réalisée avec les alliages modèles avait permis d'observer un début de dégagement de monoxyde de carbone avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti alors que la température était gardée constante (à 980°C). Ce résultat atypique peut s'expliquer à nouveau à l'aide de l'activité « apparente » du chrome. En se reportant au diagramme de stabilité du chrome tracé pour une activité « apparente » donnée dans l'alliage modèle ( $a_{Cr}^{(1)}$ ), l'atmosphère d'hélium impur doit se situer dans la Zone III du diagramme de stabilité du chrome (figure 123). La diminution de l'activité « apparente » du chrome au cours de la croissance de la couche entraîne un déplacement des équilibres des réactions d'oxydation ( $PO_2^S$  donnée par (Eq. 4)) et de carburation ( $a_C^S$  donnée par (Eq. 5)) de telle façon que la ligne oblique, représentative de la pression partielle d'équilibre en monoxyde de carbone ( $PCO^*$ ) de la réaction de destruction, est déplacée vers des pressions partielles plus fortes. La pression partielle en monoxyde de carbone de 15  $\mu$ bar devient donc inférieure à la pression partielle critique en monoxyde de carbone seulement au bout de 3 heures à 980°C et le dégagement de monoxyde de carbone peut être observé.

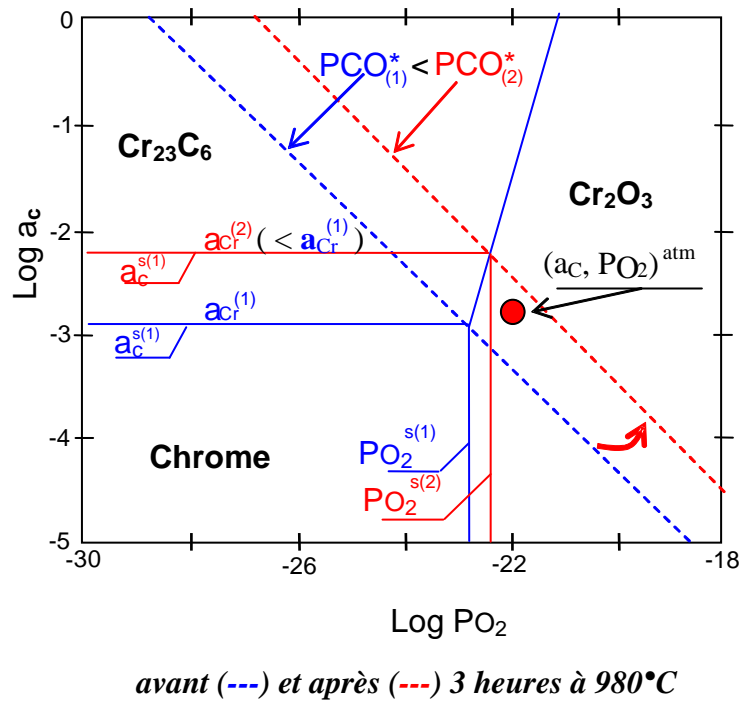


Figure 123 : Diagrammes de stabilité du chrome permettant d'expliquer le début du dégagement de monoxyde de carbone durant l'essai  $850^\circ\text{C}$  (20 h) +  $980^\circ\text{C}$  (20 h) avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti par une influence de l'activité « apparente » du chrome de l'alliage sur la pression partielle critique en monoxyde de carbone ( $\text{PCO}^*$ ).

#### IV.4.4 Mécanisme du début de réaction de destruction de la couche

Les paramètres capables de gouverner la réaction de destruction de la couche d'oxyde comme la pression partielle en monoxyde de carbone et l'activité « apparente » du chrome dans l'alliage impliquent une zone réactionnelle mettant en jeu le substrat métallique, la couche d'oxyde et le monoxyde de carbone de l'atmosphère (point triple). Pour répondre à l'exigence du point triple, Quadakkers envisage une couche d'oxyde poreuse afin de donner au gaz un accès à l'interface métal/oxyde. Au vu de nos résultats expérimentaux, il est indéniable que la destruction de la couche d'oxyde se déroule à l'interface métal/oxyde. Mais l'hypothèse d'une porosité débouchante dans la couche d'oxyde va à l'encontre de nos conclusions données au chapitre III. Nous avons conclu que la couche d'oxyde jouait le rôle de « barrière » aux impuretés gazeuses. Par conséquent, pour obtenir un point de contact entre le monoxyde de carbone et l'interface métal/oxyde, il faut envisager la naissance d'imperfections physiques (tunnels) dans la couche d'oxyde pour une température supérieure à  $850^\circ\text{C}$ .

La naissance de tunnels dans la couche d'oxyde suggère que la destruction débute d'abord dans la couche d'oxyde ce qui est envisageable puisque nous avons montré au chapitre III que du carbone y est présent. Pour qu'il y ait une atmosphère réductrice tout en respectant les conditions du point triple, nous supposons que la réaction de destruction débute au fond des pores visibles à la surface des couches d'oxyde (morphologie « mousse »). Comme l'illustre la figure 124, la destruction localisée de la couche au fond des pores va permettre, au cours du

temps, de connecter l'interface métal/oxyde à l'atmosphère et bien que ce ne soient que des « petits » volumes d'oxyde détruit. A partir de cet instant, tout le carbone présent dans le métal sous-jacent peut réagir avec la chromine pour produire un dégagement brutal de monoxyde de carbone. Pour valider ce modèle, nous supposons que la quantité de carbone dans la couche soit suffisante pour entretenir la réaction de destruction.

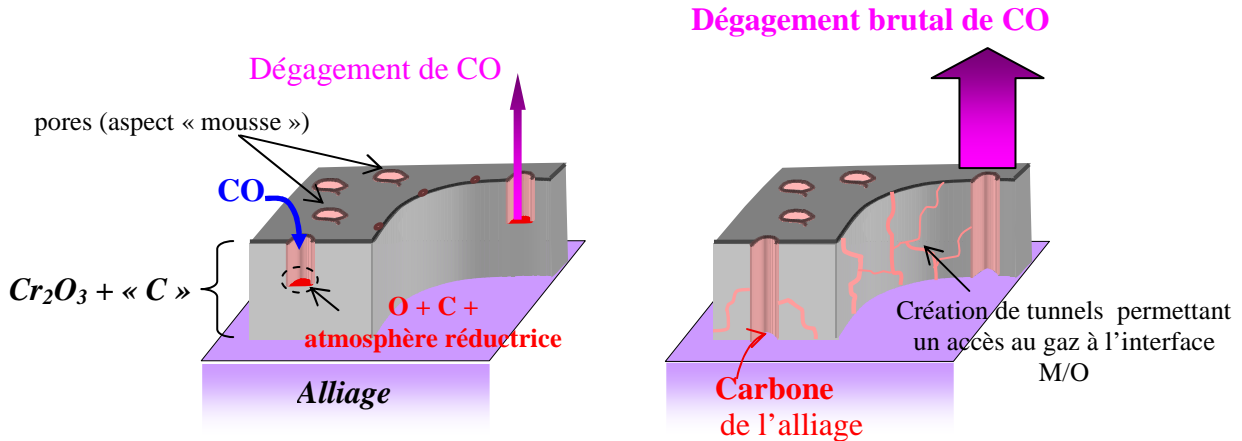


Figure 124 : Mécanisme d'initiation de la destruction de la couche d'oxyde : naissance d'imperfections physiques dans la couche selon un modèle de pénétration de « nano pores » allant de l'extrême surface vers l'interface métal/oxyde via la réaction de destruction de la couche.

L'observation d'une des régions détruites de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 après l'isotherme à 980°C sous une forte teneur en vapeur d'eau laisse apparaître des porosités pouvant illustrer l'existence de ces imperfections physiques (tunnels) (figure 125).

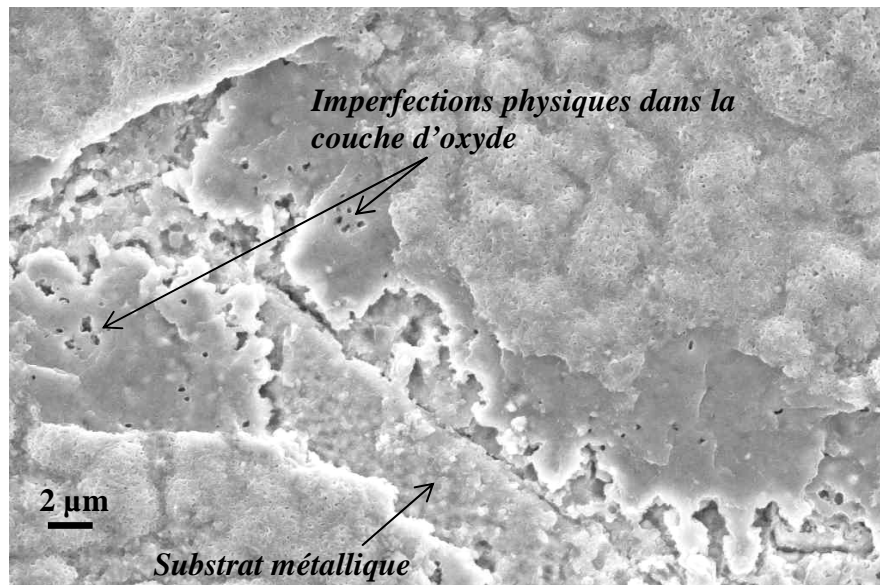
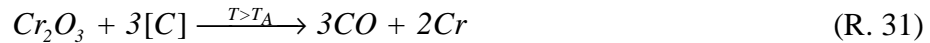
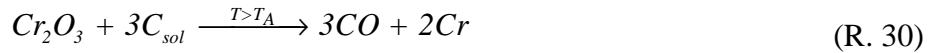
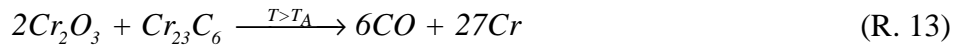


Figure 125 : Illustration d'une couche d'oxyde de l'Inconel 617 après l'essai de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une forte teneur en vapeur d'eau présentant des imperfections physiques pouvant donner au monoxyde de carbone un accès à l'interface métal/oxyde et favoriser la destruction de la couche d'oxyde.

## IV.5 Origine du carbone dans la destruction de la couche d'oxyde

L'étude du comportement de l'Inconel 617 et des alliages à base de NiCrMoC présentée dans les deux premières parties de ce chapitre a permis de mettre en évidence une surface oxydée de plus en plus endommagée en fonction de la quantité de monoxyde de carbone produite. Comme nous l'avons spécifié dans la revue des connaissances, la formation de monoxyde de carbone ne peut s'expliquer que par la réaction entre l'oxygène de la chromine et le carbone. L'origine du carbone a déjà, dans le passé, suscité de nombreuses interrogations puisque nous dénombrons trois réactions qui font toutes intervenir une source de carbone différente. Brenner [7] considère que la source de carbone est le carbure  $Cr_{23}C_6$  (R. 13) alors que Warren [60] donne une vision plus large du phénomène en considérant le carbone en solution dans l'alliage (R. 30). Ces deux sources de carbone sont prises en compte par Quadakkers [9] qui complète en incluant les impuretés carburantes comme une troisième source possible de carbone et utilise la notation  $[C]$  dans l'écriture de la réaction de destruction de la couche d'oxyde (R. 31).



Nos résultats permettent d'entrée de jeu d'écarter les impuretés gazeuses carburantes comme source principale de carbone. Nos atmosphères sont dépourvues de méthane et la consommation de monoxyde de carbone limitée durant le palier à 850°C pendant 20 heures ne permet pas de rendre compte des forts dégagements de monoxyde de carbone observés à plus haute température. Après l'isotherme de 20 heures à 980°C, la révélation de la microstructure de l'Inconel 617 (figure 126) montre clairement que ce sont les carbures fins  $Cr_{21}Mo_2C_6$  aux joints de grains de l'Inconel 617 qui disparaissent en sous-couche. Pour caractériser la sous-couche nous préférons par la suite parler de Zone Partiellement Décarburée (*ZPD*) et non de « *carbide free* » (ou « zone décarburée »), expression fréquemment employée pour décrire cette région puisque comme le montre la figure ci-dessous les carbures intragranulaires de stoechiométrie  $M_6C$  (voir paragraphe II.1.1) sont détectés dans la *ZPD*.

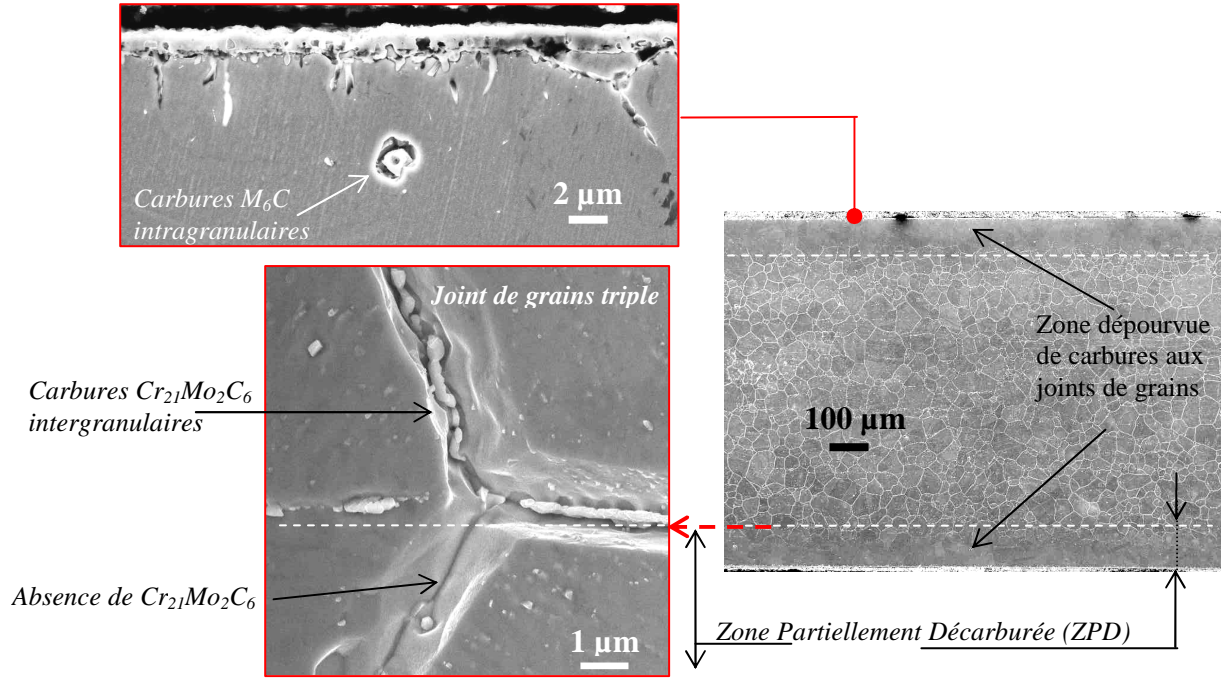
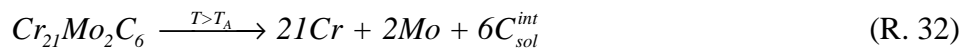


Figure 126 : Caractérisation la zone en sous-couche après attaque chimique de l'Inconel 617 après un essai de 850°C (20 h.) + 980°C (20 h.) testé sous moyenne pression de vapeur d'eau.

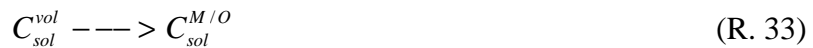
La notion de point triple implique que le carbone de l'alliage et l'oxygène de l'oxyde soient à proximité. La consommation de carbone à l'interface métal/oxyde provoque donc au cours du temps un gradient de concentration en sous-couche au cours du dégagement. La présence de la ZPD illustre le transport de carbone vers l'extérieur et prouve que l'on est en dessous de la solubilité des carbures  $Cr_{21}Mo_2C_6$ . Ces constats expérimentaux permettent d'écrire un premier mécanisme réactionnel traduisant le transport du carbone jusqu'à l'interface métal/oxyde dans la réaction de destruction de la couche d'oxyde :

- dissolution des carbures intergranulaires :

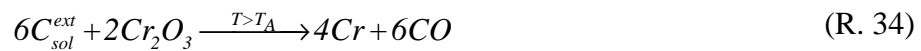


Avec  $C_{sol}^{int}$  représentant le carbone libéré dans le volume de l'alliage.

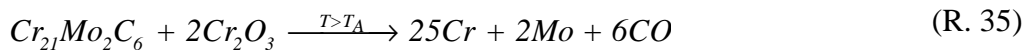
- diffusion du carbone (en volume) vers la couche d'oxyde (extérieur) :



- réaction entre le carbone et l'oxyde de chrome :



La somme de ces trois réactions élémentaires permet de retrouver une écriture proche de celle de Brenner :



Cependant, les essais menés à 1 200°C montrent la présence d'un second dégagement de monoxyde de carbone qui débute aux alentours de 1 080°C. A une température similaire, le diagramme de phase de l'Inconel 617 (voir figure 17 du chapitre I) indique la mise en solution des carbures de chrome de stoechiométrie  $M_6C$ . La décomposition de ce carbure qui était visible dans la ZPD à 980°C constitue une nouvelle source de carbone capable d'alimenter rapidement la réaction de destruction. Nous proposons de décomposer le dégagement de monoxyde de carbone obtenu à 1 200°C avec l'Inconel 617 sous une moyenne teneur en vapeur, en deux pics distincts suivant la source de carbone de la façon suivante :

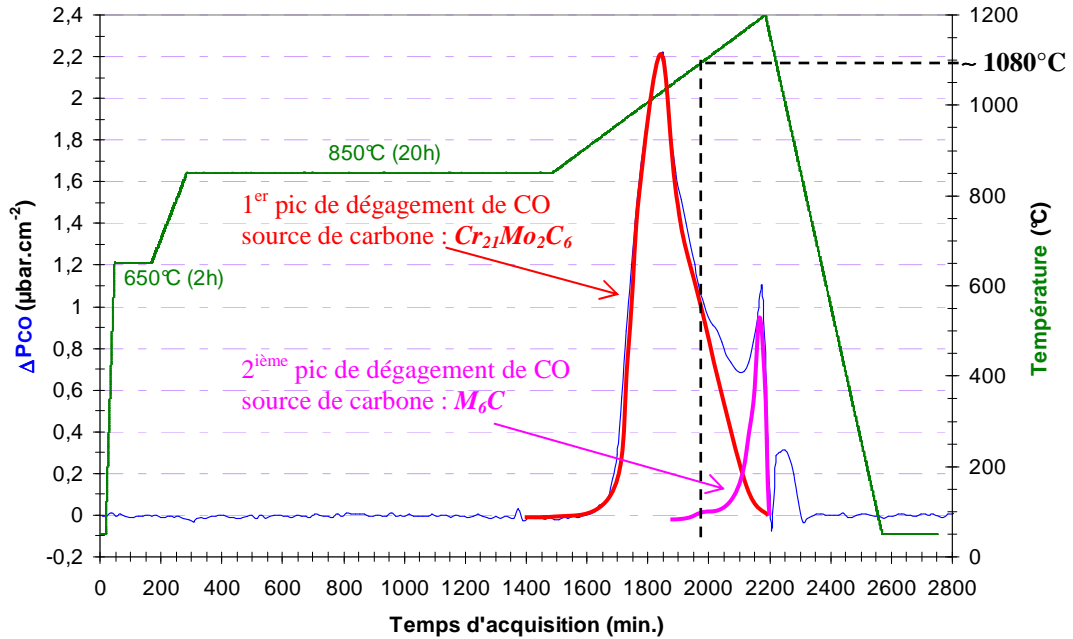
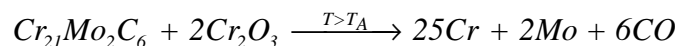


Figure 127 : Décomposition du pic de dégagement de monoxyde de carbone obtenu avec l'Inconel 617 après un essai de 850°C (20 h.) + 1 200°C sous une moyenne teneur de vapeur d'eau en deux pics distincts correspondant chacun à une source de carbone distinctes : le carbure  $Cr_{21}Mo_2C_6$  pour le premier pic et le carbure de stoechiométrie  $M_6C$  pour le second pic.

Par contre, nous n'attribuons aucune nouvelle source de carbone au troisième pic de dégagement de monoxyde de carbone observé lors de la descente en température.

#### Conclusion :

Pour une température supérieure à  $T_A$  mais inférieure à 1050°C, le carbone réagissant avec la chromine provient des carbures intergranulaires ( $Cr_{21}Mo_2C_6$ ) et engendre en sous-couche une Zone Partiellement Décarburée (ZPD) selon la réaction :



Lorsque la température dépasse 1080°C, les carbures intragranulaires sont mis en solution et constitue une nouvelle source de carbone qui donne lieu à un second pic observé lors des essais réalisés à la programmation thermique : 850°C (20 h) + 1 200°C.

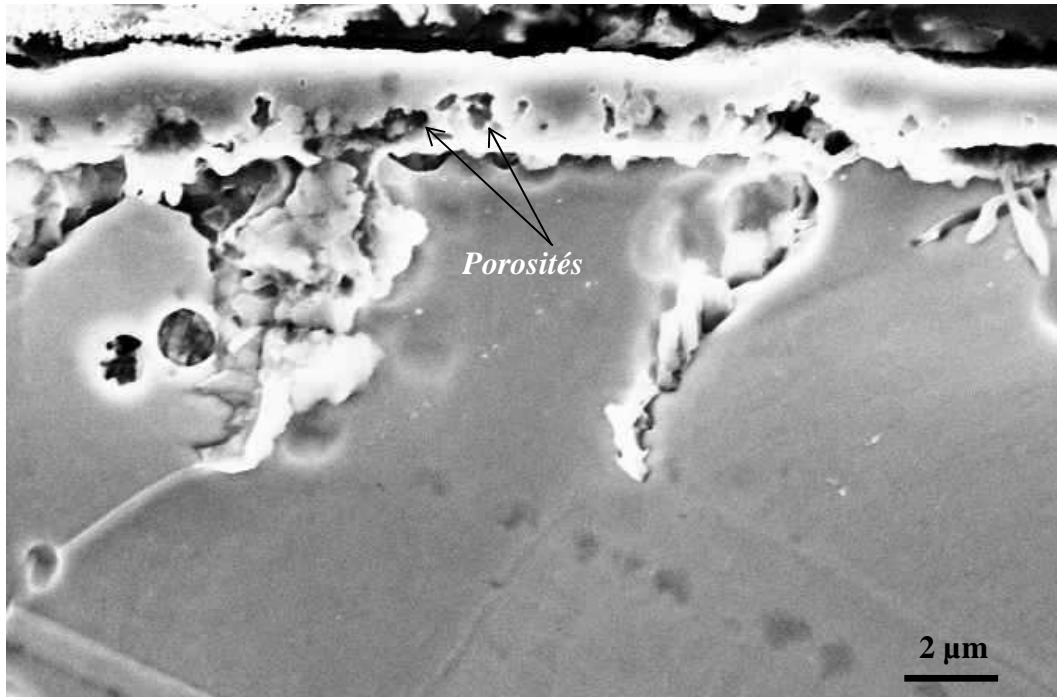


## **IV.6 Evolution de la destruction de la couche d'oxyde**

Pour des températures d'essai supérieures à  $T_A$  nous avons observé une destruction partielle ou totale de la couche d'oxyde en fonction de la quantité en monoxyde de carbone produite. La destruction de la couche d'oxyde se décrit par une porosité accrue, côté interface métal/oxyde et par des régions dépourvues de couche d'oxyde sous la forme de disques. Chacun de ces deux processus va être explicité et commenté.

### ***IV.6.1 Formation de porosités à l'interface métal/oxyde***

L'utilisation des deux programmations de température permet de caractériser un état intermédiaire de la destruction de la couche d'oxyde avec le palier de température à 980°C et une destruction quasi-totale après la montée en température vers 1 200°C. Après les 20 heures à 980°C, la couche d'oxyde de l'Inconel 617 présente une porosité accrue du côté interne de la couche d'oxyde comme illustrée à la figure 128.



**Figure 128 : Formation de pores dans l'oxyde interne de l'Inconel 617 après un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une forte teneur en vapeur d'eau.**

La destruction du réseau de l'oxyde s'explique par le rapport de volume molaire entre la chromine et le chrome. Le rapport qui est égale à 2 ( $V_{\text{Molaire}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)/2.V_{\text{Molaire}}(\text{Cr}) = 29,2/(2 \times 7,23) = 2$ ) signifie que pour un volume  $V$  de chromine réduit, un volume de  $V/2$  est occupé par le chrome réduit supposé être à l'état métal ( $\text{Cr}^0$ ) (figure 129). Le volume restant ( $V/2$ ) symbolise du « vide » autrement dit, les porosités observées dans la couche d'oxyde, côté interface métal/oxyde.



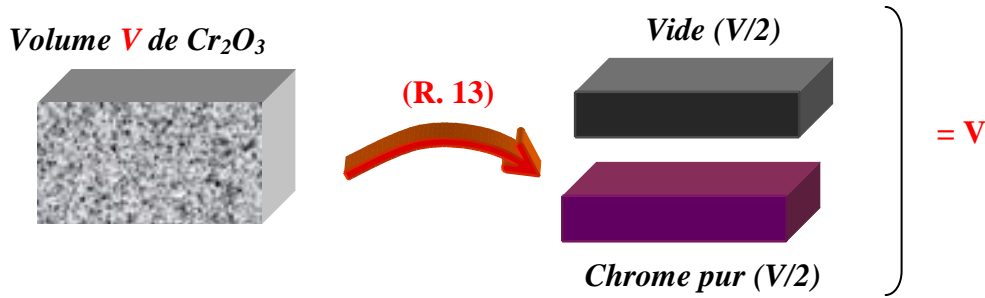


Figure 129 : Décomposition d'un volume  $V$  d'oxyde de chrome d'après la réaction (R. 13) en une moitié de volume de chrome pur et en une autre moitié illustrant les pores (vide).

#### IV.6.2 Ecaillage de la couche d'oxyde : conséquence de la réaction de destruction de la couche

En prenant l'exemple de l'alliage NiCrMoC, la figure 130 nous rappelle que la destruction de la couche se manifeste aussi par la présence des régions dépourvues de couche d'oxyde sous la forme de disques. Plus la quantité de monoxyde de carbone produite augmente plus le rayon de ces disques augmente.

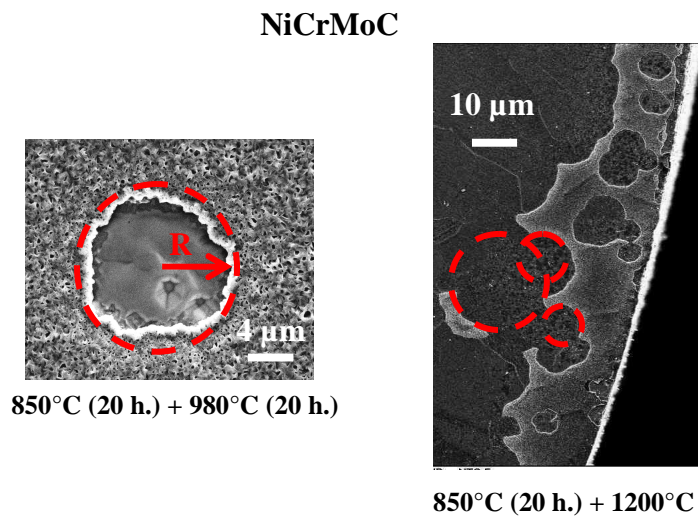


Figure 130 : Evolution du rayon moyen des régions dépourvues de couche d'oxyde en fonction de la quantité de monoxyde de carbone produite ( $mg.cm^{-2}$ ).

Il n'est pas sans intérêt de mentionner que l'apparition de ces régions nues de couche d'oxyde n'a pas été interprétée comme étant le résultat de la réaction de destruction mais plutôt comme étant de l'écaillage qui s'opère essentiellement lors de la descente en température. Cependant, il semble que l'écaillage de la couche d'oxyde soit une conséquence de la réaction de destruction. Pour démontrer tout lien de cause à effet, nous avons conduit un essai avec l'alliage modèle NiCrMo dont la particularité est de ne pas posséder de carbone dans sa composition nominale. Après 20 heures à 850°C suivi d'une rampe de température vers 1 200°C (figure 131), le signal thermogravimétrique n'indique aucune perte de masse en absence d'un dégagement brutal de

monoxyde de carbone. De plus, l'examen microscopique de la surface oxydée ne présente aucune région dépourvue de couche d'oxyde et celui de la coupe transverse ne révèle aucune porosité dans la couche d'oxyde. Nous sommes donc en mesure de conclure que l'écaillage de la couche d'oxyde est une conséquence directe de la réaction de destruction (R. 13). Ainsi, la destruction de la couche d'oxyde par la réaction (R. 13) au niveau de l'interface métal/oxyde diminue l'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat métallique. On suppose donc que la naissance de contraintes thermiques lors du refroidissement suffit alors pour écailler la couche d'oxyde.

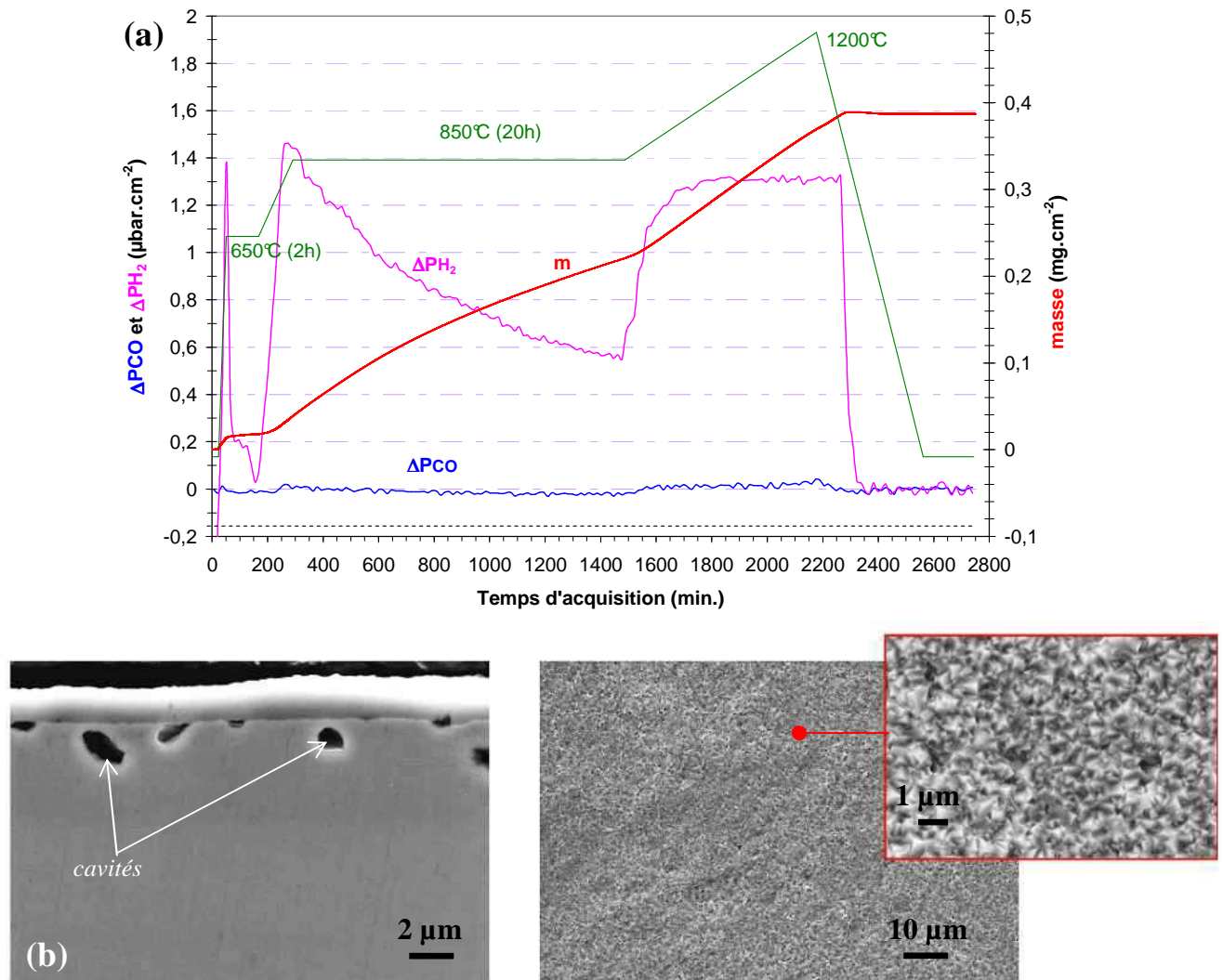


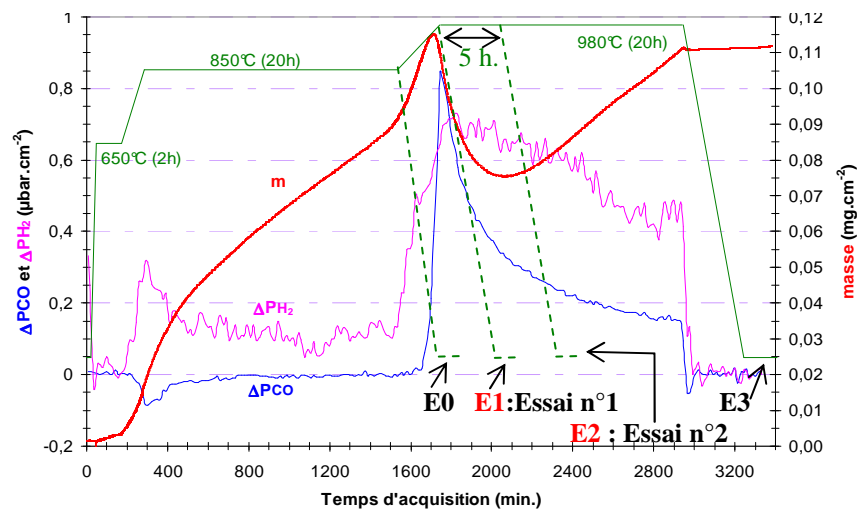
Figure 131 : (a) Evolution des impuretés gazeuses CO et H<sub>2</sub> et de la prise de masse au cours d'un essai à 850°C (20 h) + 1 200°C avec l'alliage modèle NiCrMo sous l'atmosphère d'hélium composée de 6 µbar de H<sub>2</sub>O, 145 µbar de H<sub>2</sub> et 13,5 µbar de CO ; (b) Observation MEB de la couche d'oxyde et de la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMo après l'essai à 850°C (20 h) + 1 200°C.

Ce mécanisme n'est pourtant pas observé avec l'Inconel 617 sous une moyenne teneur en vapeur d'eau. Après l'essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) l'observation de la surface ne présente pas d'écailles et la coupe transverse ne révèle pas une porosité accrue dans la couche d'oxyde. Nous avons donc cherché à savoir comment évoluait la couche d'oxyde au cours de l'isotherme de 20 heures à 980°C. Deux nouveaux essais ont été réalisés permettant d'observer la couche d'oxyde

au début du palier de température à 980°C et après 5 heures passées à 980°C correspondant respectivement au maximum de l'intensité du dégagement de monoxyde de carbone et à la perte maximale de la masse.

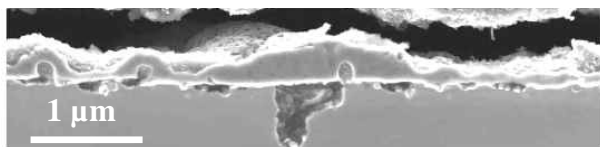
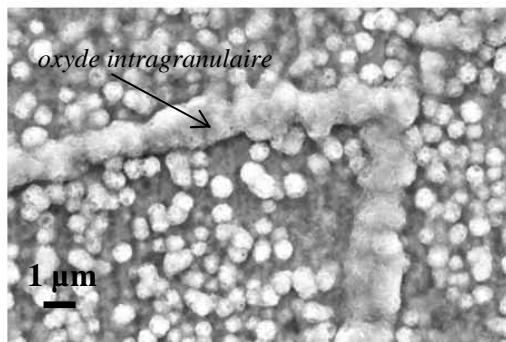
La figure 132 présente les clichés MEB de la surface et de la coupe transverse de l'Inconel 617 pour ces deux essais. Nous rajoutons sur cette figure les clichés MEB de l'Inconel 617 obtenus après le palier de 20 heures à 850°C et à 980°C afin d'apprécier l'évolution morphologique de la couche d'oxyde. Lorsque le dégagement de monoxyde de carbone est maximal (aire du pic de CO  $\approx 4,2 \mu\text{bar.cm}^{-2}$ ) nous observons uniquement la présence de pores dans l'oxyde à l'aplomb des joints de grains (essai E1) alors qu'aucun n'étaient observés après l'isotherme de 20 heures à 850°C (essai E0). Cette porosité apparaît plus prononcée lorsque nous analysons la surface de l'Inconel 617 correspondant à la perte de masse maximale (essai E2 : aire du pic de CO  $\approx 258 \mu\text{bar.cm}^{-2}$ ). Pour cet essai, un écaillage de la couche est observé sous la forme de disques. Nous précisons que l'écaillage de la couche s'opère lors de la descente en température puisque le signal thermogravimétrique de l'essai E2 (non présenté) indique une perte de masse accidentée. A la fin du palier de température à 980°C (essai E3), la couche d'oxyde n'apparaît plus détruite et ne s'écaille plus lors de la descente en température. Nous complétons cette analyse en précisant que les protrusions d'oxyde avec un aspect « mousse » observées après 850°C (essai E0) deviennent plus compactes (essai E2) pour finir sous la forme de filaments après 980°C (essai E3).

Le séquençage de l'essai a montré que les premières traces de la destruction de la couche d'oxyde sont observées dans l'oxyde au niveau des joints de grain ce qui s'explique par la proximité entre l'oxyde et la source de carbone (carbures intergranulaires). Puis la destruction de la couche a eu lieu sous la forme de disques compte tenu de la forme des écailles après 5 heures à 980°C. Bien que l'écaillage ne soit plus observé après 20 heures à 980°C ce mode de destruction de la couche d'oxyde semble être récurrent quelque soit la composition de l'alliage ce qui nous permet de proposer un mécanisme de la propagation de la destruction de la couche d'oxyde au paragraphe suivant.



**E0**

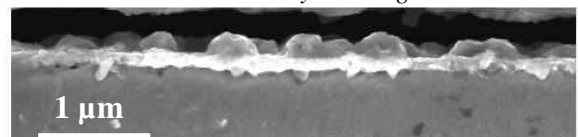
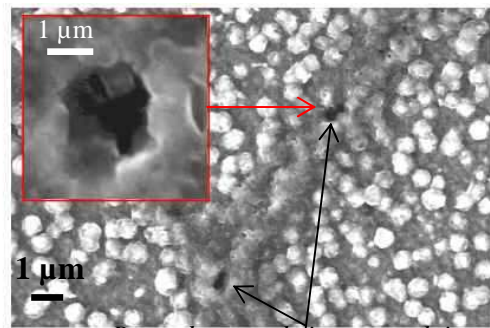
**Fin du palier thermique de 850°C (20 h.)**



(Voir paragraphe III.1.1)

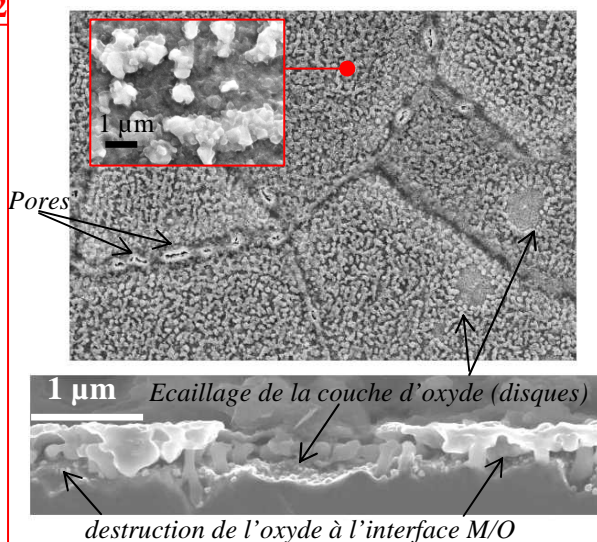
**Essai n°1 : Intensité maximale du pic de CO**

**E1**



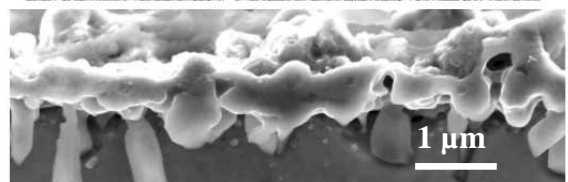
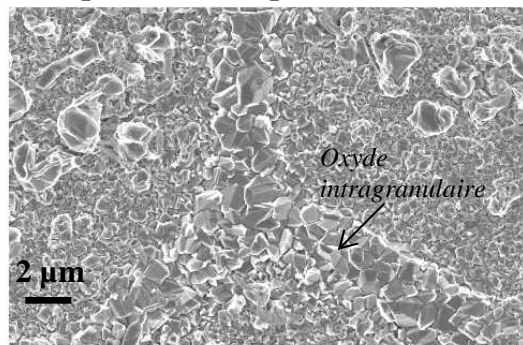
**E2**

**Essai n°2 : perte de masse maximale**



**Fin du palier thermique de 980°C (20 h.)**

**E3**



(Voir paragraphe III.1.1)

Figure 132 : Examen microscopique de l'Inconel 617 à différents temps stade de l'essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) sous une moyenne teneur en vapeur d'eau.

### ***IV.6.3 mécanisme de propagation de la réaction de destruction***

L'écaillage de la couche d'oxyde en forme de disques révèle le mode de propagation de la réaction de destruction de la couche à l'interface métal/oxyde. Pour relater ces faits expérimentaux nous allons admettre que la destruction de la couche se déroule selon deux étapes.

La première étape consiste à la destruction d'un « petit » volume d'oxyde assimilable à un volume ponctuel (destruction localisée) à l'interface métal/oxyde. Puis la seconde étape impose à ce que la vitesse de destruction soit isotrope de façon à détruire la couche d'oxyde sous la forme d'un disque de rayon croissant. Suite à nos résultats, le « petit » volume d'oxyde détruit à l'interface métal/oxyde correspond à l'aboutissement du tunnel créé dans la couche d'oxyde (voir paragraphe IV.5.4) comme le montre l'étape n°1 de la figure 133. Une fois que l'interface métal/oxyde est connectée à l'atmosphère, elle devient sujette à la destruction expliquant la forme circulaire des écailles (étape n°2 de la figure 133). La première étape peut être omise si la couche d'oxyde contient déjà des imperfections physiques (nano canaux, etc.), comme dans le cas des alliages modèles dépourvus de titane. Cependant rien n'empêche dans ce type de couche d'oxyde la création de tunnels ce qui augmentera d'autant les chemins d'accès vers l'interface métal/oxyde.

Nous pensons que la présence de tunnels dans la couche d'oxyde va être à l'origine de la nouvelle production d'hydrogène (point D') observée pour des températures supérieures à  $T_A$ . Il est tout à fait concevable d'envisager que le diamètre de ces tunnels évolue au cours du temps pour  $T > T_A$ . Si la taille des tunnels ne permet plus d'établir un gradient en pression d'oxygène à travers la couche d'oxyde alors le pouvoir oxydant à l'interface métal/oxyde sera donné par le pouvoir oxydant de l'atmosphère. Le processus d'oxydation par la vapeur d'eau (respectivement une production d'hydrogène : point D') pourra donc avoir lieu au fond du tunnel c'est-à-dire à l'interface métal/oxyde (étape n°3 de la figure 133). La thermodynamique indique que la vapeur d'eau oxyderait plutôt le chrome que le carbone (figure 134) ce qui pourrait expliquer en partie la cicatrisation de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 après 20 heures à 980°C testé sous une moyenne teneur en vapeur d'eau (aucun écaillage). Il faut cependant noter que cette cicatrisation doit rester minoritaire même dans le cas de l'Inconel 617 testé à 980°C sous une moyenne teneur en vapeur d'eau puisque nous observons continûment un dégagement intense de monoxyde.

L'observation de la surface de l'alliage modèle NiCrMoC après 1 200°C (figure 135) illustre parfaitement ce mécanisme puisque nous observons clairement des disques dépourvus d'oxyde ainsi que des rayons de disques différents. En effet, les différents diamètres de disques démontrent que la destruction de la couche d'oxyde ne débute pas aux mêmes instants. Cela nécessite la naissance de chemins d'accès vers l'interface métal/oxyde à des temps différents ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  de la figure 135). Notre hypothèse de création de tunnel (étape n°1) est ainsi vérifiée.

Dans le modèle que nous venons de proposer nous considérons que le chrome libéré par la destruction de la chromine reste à l'état métal. Pour compléter ce modèle nous allons discuter du devenir du chrome au paragraphe suivant.



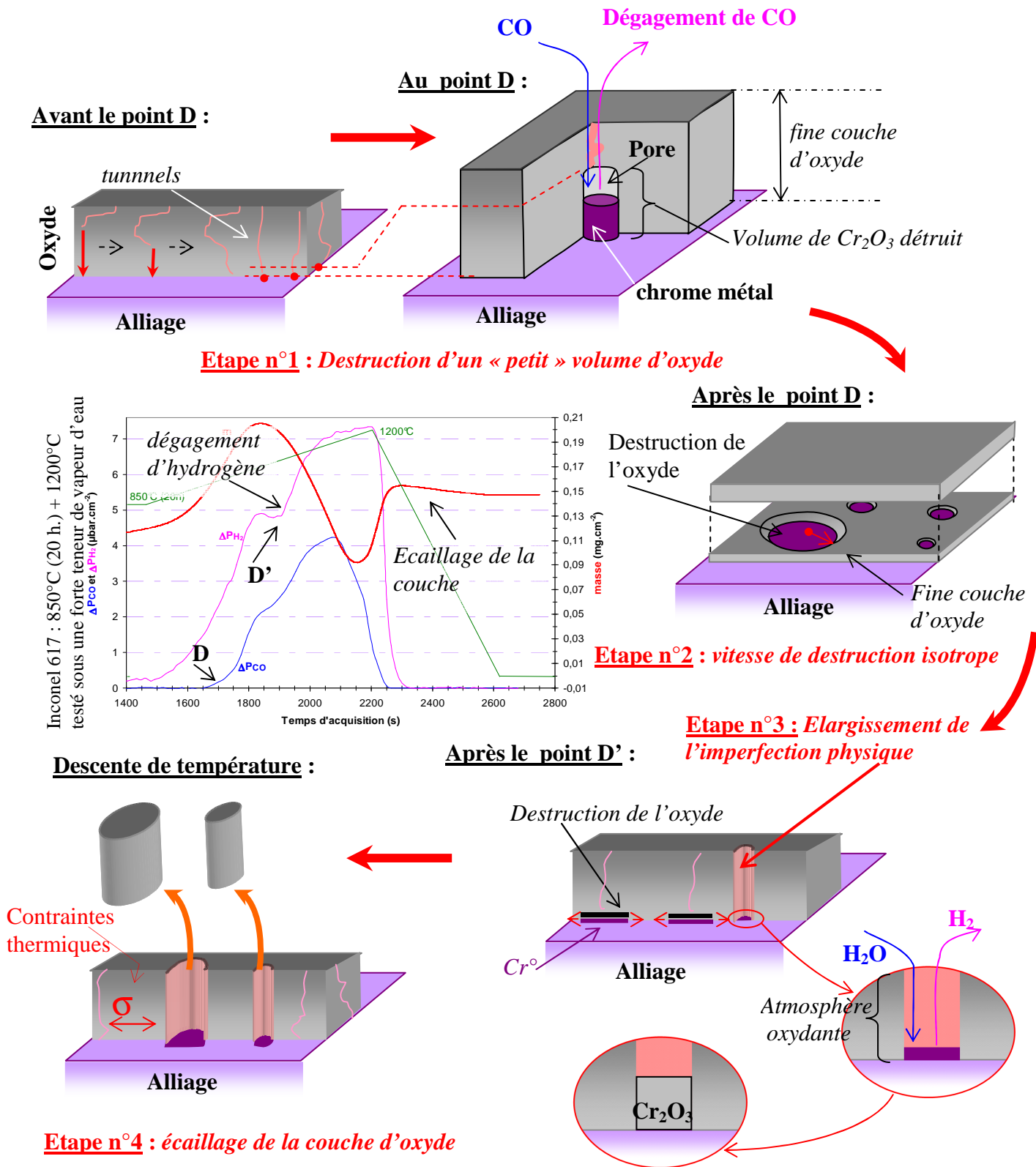


Figure 133 : Mécanisme de propagation de la destruction de la couche d'oxyde selon deux étapes : création d'un germe de chrome et croissance isotrope de ce germe engendrant un écaillage de la couche d'oxyde.

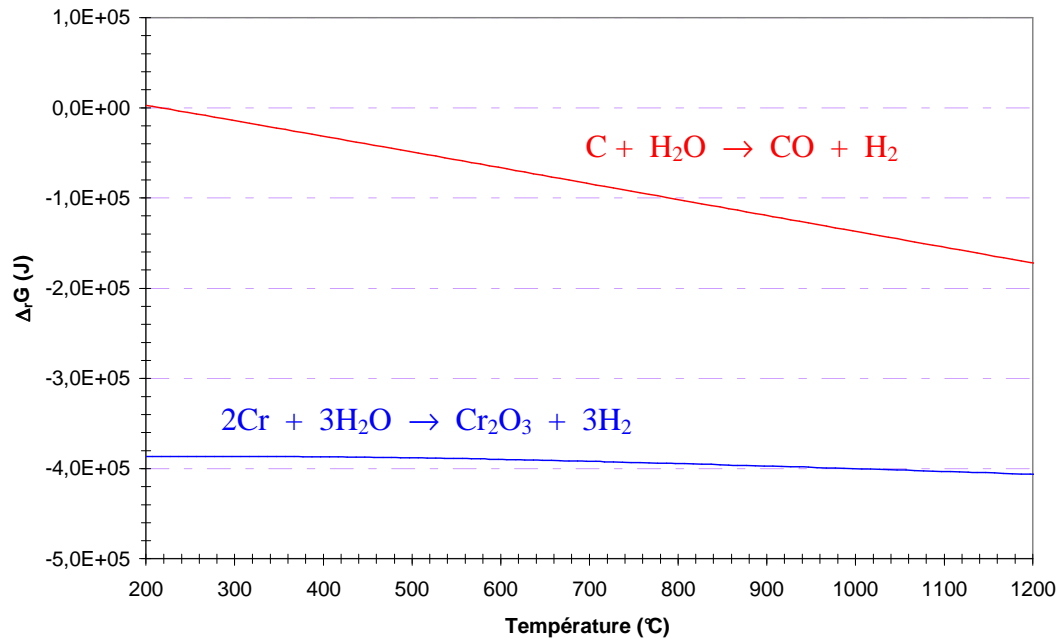


Figure 134 : Evolution des enthalpies de réaction de l'oxydation du chrome et du carbone par la vapeur d'eau (~ 5 µbar) en prenant l'activité du chrome égale à 0,69 [31] et l'activité du carbone donnée par l'équilibre de la réaction (R. 9).

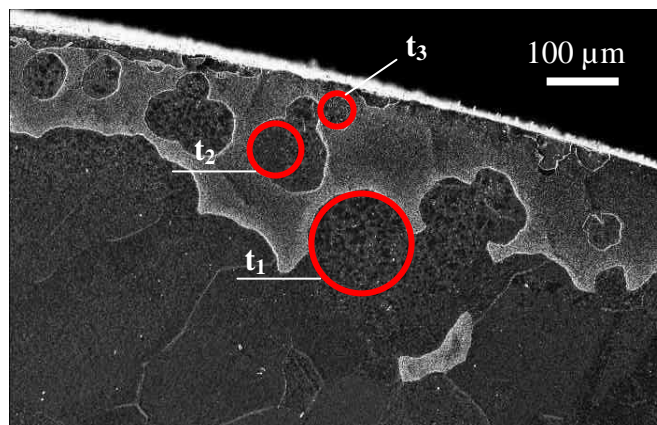


Figure 135 : Illustration du mécanisme de destruction de la couche d'oxyde d'après l'alliage modèle NiCrMoC après 1 200°C : une première étape qui consiste à la création de tunnel dans la couche d'oxyde à différents temps ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ , etc.) et une seconde étape qui consiste à la destruction de la couche d'oxyde sous forme de disques de différents diamètres.

## IV.7 Le devenir du chrome

La réaction de destruction de la couche d'oxyde qui peut être vue comme la réduction de la chromine par le carbone libère du chrome métal. La question du devenir du chrome métal n'a jamais été clairement mentionnée dans le passé et reste donc ouverte à la discussion. Pour apporter la lumière sur ce sujet nous consacrons cette partie au devenir du chrome produit par la réaction (R. 13).



#### ***IV.7.1 Dépôt de chrome en sous-couche : évolution de l'interface méta/oxyde***

L'observation des coupes transverses des alliages étudiés a révélé une évolution de l'interface métal/oxyde au cours de la destruction de la couche d'oxyde. L'évolution morphologique des protrusions métalliques, présentes à l'interface métal/oxyde, en est un très bon exemple. La figure 136 présente la coupe transverse de l'alliage modèle NiCrMoC-1Al aux trois températures de 850°C, 980°C et 1 200°C. On assiste progressivement à une agglomération des protrusions métalliques en fonction de la température et donc en fonction de la quantité en monoxyde de carbone produite pour obtenir *in fine* une « micro couche métallique » à 1 200°C. Le reliquat de la couche d'oxyde non détruite marquant l'interface métal/oxyde originelle montre que l'interface métal/oxyde évolue uniquement au contact de la couche d'oxyde. A ces observations, nous ajoutons que l'analyse chimique des protrusions métalliques (tableau 43) révèle un enrichissement en chrome de plus en plus conséquent avec la quantité en monoxyde de carbone produite bien que le processus d'oxydation reste actif.

Cet enrichissement en chrome ne peut provenir que de la réduction de la chromine par la réaction (R. 13). Comme l'indique l'analyse EDS, la « micro couche métallique » n'est pas constituée uniquement de chrome (< 100 %), les éléments d'alliages comme le nickel, cobalt et le molybdène sont également présents (figure 137). Cela suggère que le chrome réduit à l'interface métal/oxyde ne reste pas sous la forme de chrome pur. Une homogénéisation de la composition a lieu de façon à obtenir une « micro couche métallique » avec une composition proche de la composition nominale de l'Inconel 617 excepté pour la teneur en chrome.

A ce stade de l'étude, il est très intéressant de constater que le vide laissé par la réduction de la chromine (à l'origine de l'écaillage de la couche d'oxyde) n'empêche pas l'évolution de l'interface métal/oxyde. Le contact entre l'alliage et l'oxyde ne serait donc pas une condition nécessaire pour que la réaction (R. 13) se déroule. Cela ouvre la perspective du rôle des catalyseurs gazeux comme l'ont envisagés Brenner [7] et Maru [63] (voir paragraphe I.4.2). Dans le mécanisme proposé à la figure 137, nous n'abordons pas la formation et le devenir des pores créés lors de la destruction de la chromine à l'interface métal/oxyde même si nous avons envisagé dans le paragraphe précédemment la possibilité que ces pores disparaissent par oxydation du chrome via la vapeur d'eau (point D').

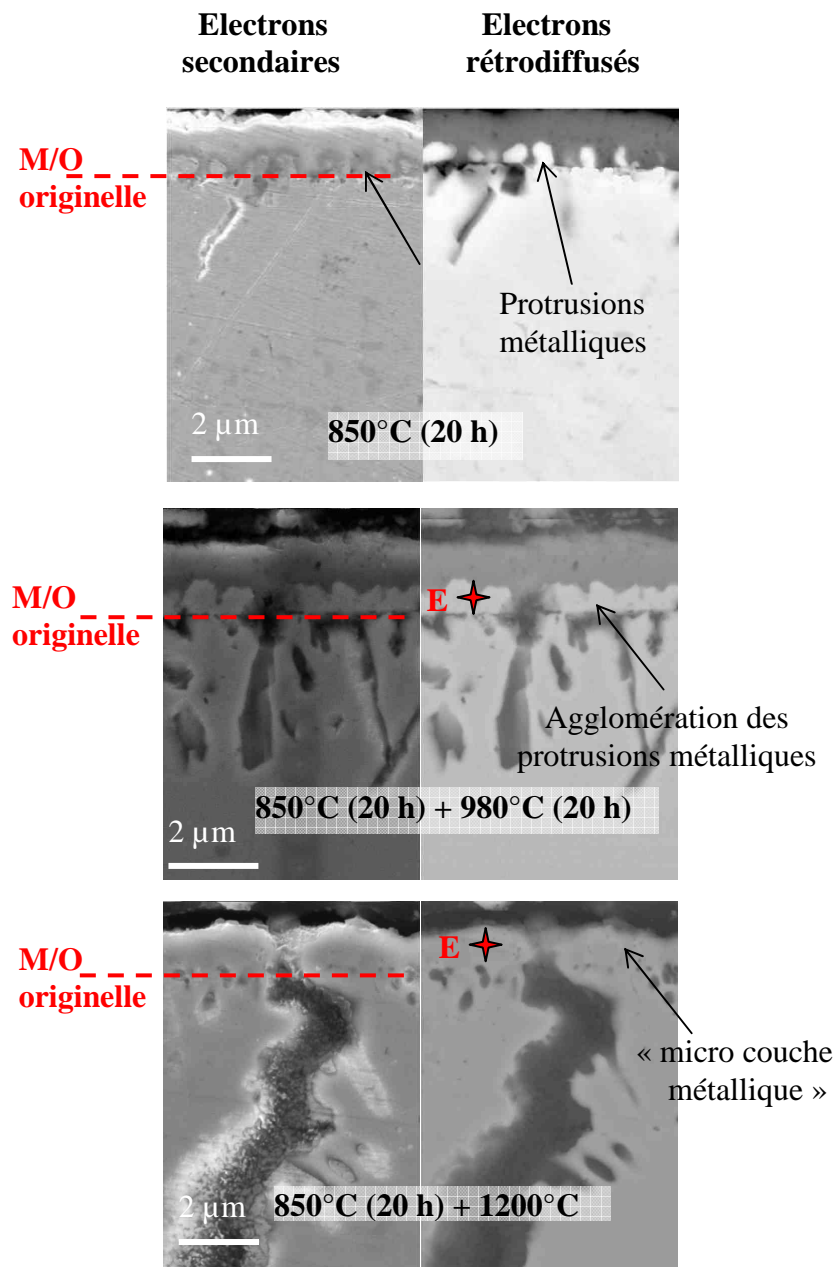


Figure 136 : Evolution morphologique des protrusions métalliques en fonction des différentes programmations thermiques appliquées.

		NiCrMoC	NiCrMoC-1Al	NiCrMoC-2Al	NiCrMoC-2Al-0,4Ti	Inconel 617	Inconel 617
PH <sub>2</sub> O		moyenne					forte
% Cr	avant essai	22	22	22	22	21,56	21,56
	850°C	11	15	15	16	18	16
	980°C	8	17	18	16	23	25
	1 200°C	23	28	33	28	25	30

Tableau 43 : Evolution en pourcentage massique de la teneur en chrome déterminée par un pointé EDS avec une tension de 5 kV (point E) réalisé à l'interface métal/oxyde des différents alliages étudiés.

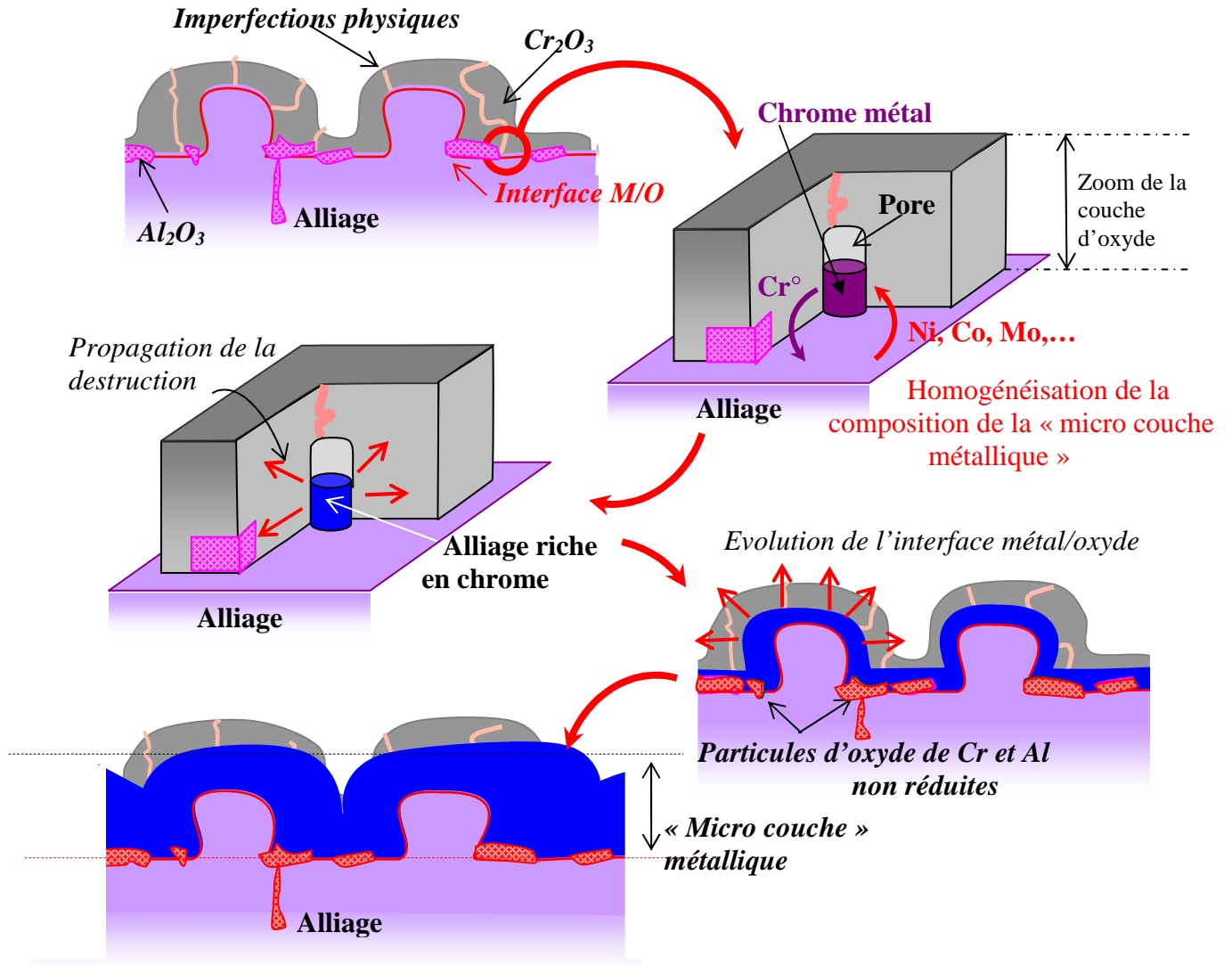
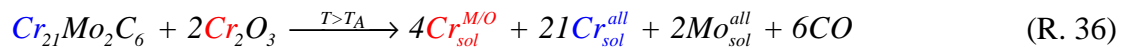


Figure 137 : Mécanisme d'évolution de l'interface métal/oxyde au cours de la destruction de la couche d'oxyde : le chrome réduit à l'interface métal/oxyde déplace l'interface métal/oxyde vers l'extérieur et laisse apparaître une « micro couche métallique » riche en chrome au-dessus de l'interface métal/oxyde originelle.

Dans l'écriture de la réaction (R. 13) il convient de distinguer le chrome des carbures qui restent en solution dans l'alliage et le chrome libéré par la réduction de la chromine se situant à l'interface métal/oxyde. Nous choisissons de prendre la notation  $Cr_{sol}^{M/O}$  pour désigner le chrome réduit présent à l'interface métal/oxyde et la notation de  $Cr_{sol}^{all}$  pour le chrome en solution dans l'alliage. La réaction de destruction de la couche s'écrit alors :



#### IV.7.2 Evaporation du chrome

Le bilan massique dressé à partir des analyses CPG et du signal thermogravimétrique a permis de montrer la formation d'un composé volatil à base de chrome pour une température supérieure à  $T_A$ . Les travaux antérieurs [7, 33, 40, 41, 60] réalisés à des températures supérieures

à  $T_A$  n'ont jamais évoqué la présence d'un composé volatil à base de chrome. Pour vérifier un éventuel lien entre la destruction de la couche d'oxyde et la formation d'un composé volatil nous avons dressé à la figure 138 le bilan de matière suite à l'essai de l'alliage NiCrMo (voir paragraphe IV.6.2). Le résultat indique une superposition de la masse calculée ( $m(O)_{H_2} + m(O)_{CO}$ ) avec la masse expérimentale signifiant qu'aucun composé volatil ne s'est formé. Ce résultat apporte une nouvelle vision sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde puisque la destruction de la couche implique au-delà d'un enrichissement de chrome en sous-couche la formation d'un composé volatil à base de chrome, bien qu'il faille encore identifier la nature chimique du composé volatil.

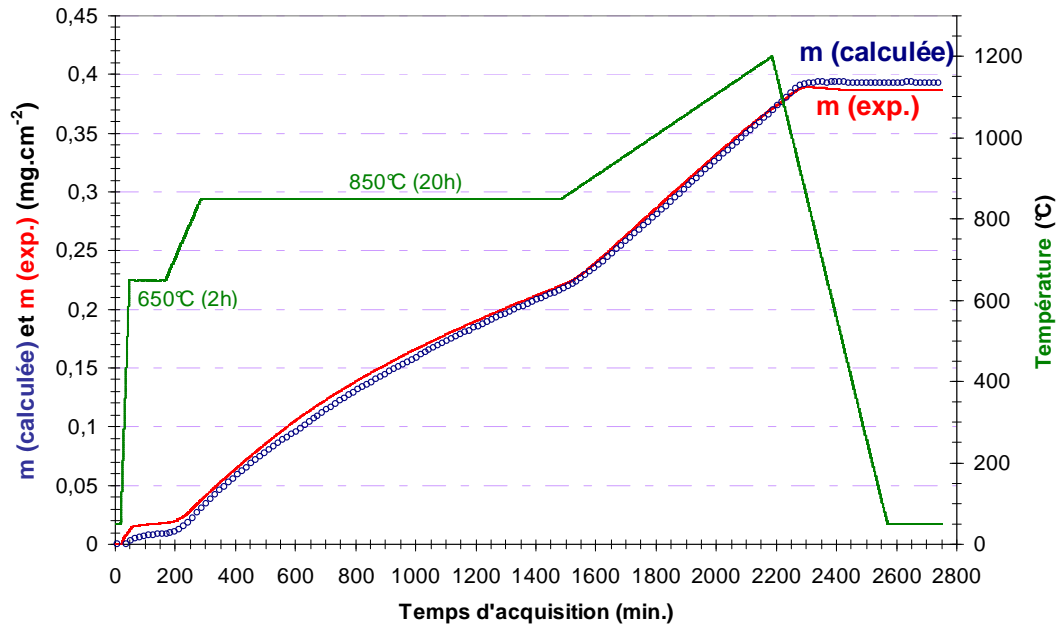
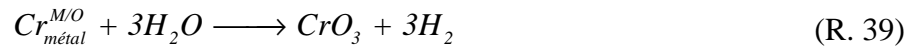
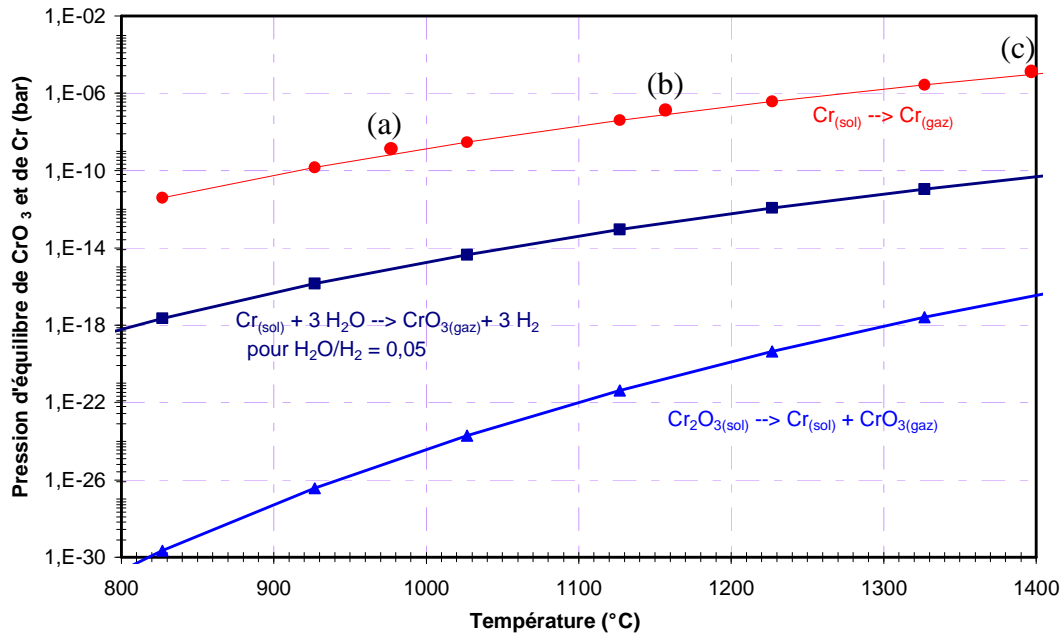


Figure 138 : La mise en évidence d'un accord entre le signal thermogravimétrique ( $m(exp)$ ) et l'évolution de la masse calculée ( $m(calculée)$ ) pour l'alliage NiCrMo témoigne qu'aucune évaporation n'est observée en absence de la réaction de destruction de la couche d'oxyde (R. 13).

Peu de travaux ont été effectués sur la stabilité des couches d'oxyde en milieu hélium impur. Dans l'ensemble de notre recherche bibliographique, nous pouvons citer Shindo [106] et Deskin [107] qui constatent une évaporation des couches  $Cr_2O_3$  et  $MnCr_2O_4$  sous hélium impur sans préciser le(s) processus mis en jeu et la nature des composés volatils. Sinon, il faut se reporter aux travaux d'oxydation de chromino-formeurs réalisés sous des atmosphères oxydantes contenant de fortes pressions (bar) d'oxygène et de vapeur d'eau [108-116] pour obtenir une description des réactions d'évaporation. Les composés volatils formés sont  $CrO_2(OH)$  et  $CrO_2(OH)_2$  mais la présence d'oxygène et de vapeur d'eau est indispensable pour la formation de ces composés hydroxydes volatils. Notre environnement qui est dépourvu d'oxygène ne permet pas d'envisager ces réactions. Sur la base de nos résultats, nous pouvons émettre deux hypothèses concernant la nature de l'espèce volatile : soit le chrome est en phase vapeur, soit le composé  $CrO_{3(gaz)}$  est formé [117]. Le chrome métal produit par la décomposition de la chromine peut s'évaporer selon la réaction (R. 37). Deux autres réactions permettent d'obtenir le composé volatile  $CrO_3$ , tout d'abord la chromine peut se décomposer en chrome métallique et en  $CrO_3$  selon la réaction (R. 38) ensuite le chrome métallique déposé à l'interface métal/oxyde peut s'oxyder par la vapeur d'eau et former l'espèce  $CrO_{3(gaz)}$  (R. 39).



En traçant la pression de vapeur saturante de  $CrO_3$  et du chrome en phase vapeur en fonction de la température (figure 139), nous notons que pour des pressions de l'ordre du micro bar et dans une plage de température de 900 à 1 200°C, seul le chrome en phase vapeur semble plausible. Ce résultat peut être rapproché à celui de Pop [118] qui a reporté lors d'analyses XPS l'évaporation du chrome sur l'Haynes 230 autour de 1100°C (sous ultra vide et sans  $CrO_3$ ).



(a), (b), (c) : [119]

Figure 139 : Pression de vapeur saturante de  $CrO_3$  et de  $Cr_{\text{(gaz)}}$  en fonction de la température.

La réaction (R. 37) est donc à prendre en considération. Le mécanisme devient très compliqué à expliciter puisqu'il faut envisager un enrichissement en chrome (chrome réduit) à l'interface métal/oxyde et une évaporation du chrome. Pour compléter le schéma réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde, on indiquera juste les produits formés sans préciser le(s) étape(s) intermédiaire(s) (figure 140).

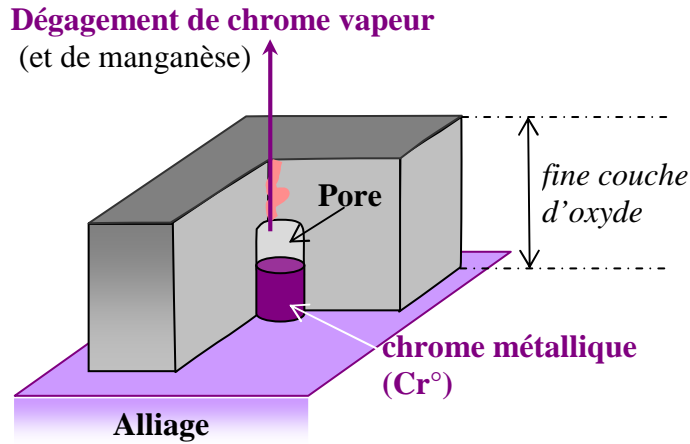


Figure 140 : Devenir du chrome réduit après destruction de la couche d'oxyde de chromine par la réaction (R. 13).

En traçant la masse du composé volatil (obtenue avec tous les alliages testés) en fonction la masse d'oxygène produite par le monoxyde de carbone, nous montrons à la figure 141 qu'une relation affine se dégage.

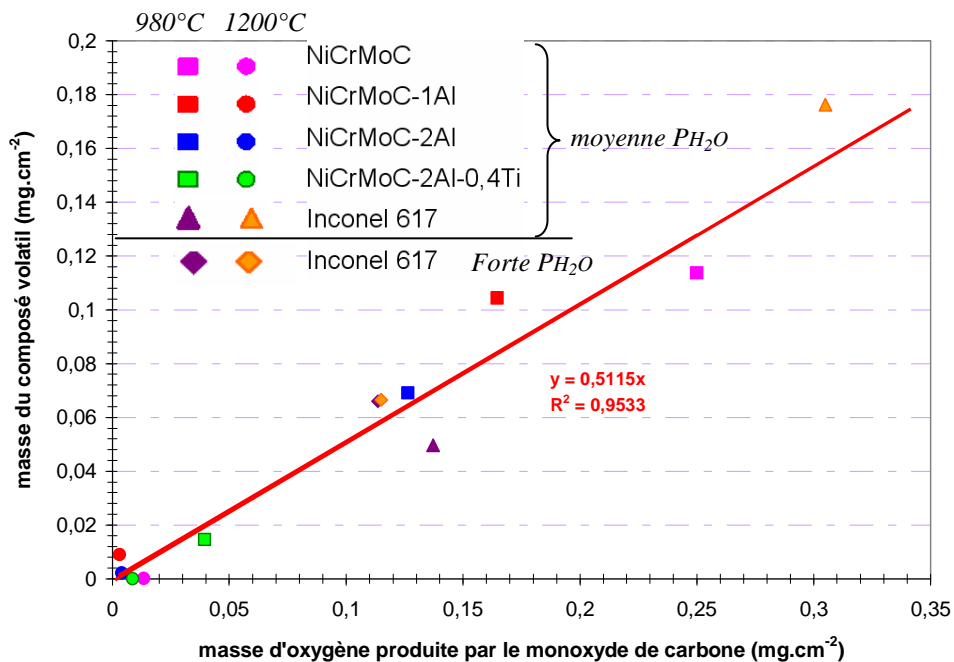


Figure 141 : Relation entre la masse de chromine détruite et la masse du composé volatil d'après les essais réalisés avec l'Inconel 617 sous moyenne et forte pression en vapeur d'eau pour les programmations thermiques suivantes : 850°C (20 h) + 980°C (20 h) et 850°C (20 h) + 1 200°C.

En supposant que toute la masse du composé volatil correspond à la masse de chrome évaporée nous en déduisons que pour une mole de chromine détruite il y aurait une demi mole de chrome en phase vapeur produite d'après le calcul ci-dessous et donc une mole et demie de chrome métal pur (Cr°) se « déposerait » à l'interface métal/oxyde.

$$\frac{m_{Cr^{vap}}}{m_O^{CO}} = \frac{n_{Cr^{vap}} \cdot M(Cr)}{n_O \cdot M(O)} \approx 0,5$$

$$n_O = 3 \cdot n_{Cr_2O_3}^{détruit}$$

$n_{Cr_2O_3}^{détruit} \approx 2,16 \cdot n_{Cr^{vap}}$  pour  $n_{Cr_2O_3}^{détruit} = 1$  mole on obtient  $n_{Cr^{vap}} \approx 0,46$  mole approximé à 0,5 mole

Il est évident que ce calcul est entaché d'une erreur liée à l'évaporation du manganèse puisque nous avons montré qu'il est absent de la composition de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 lorsque le dégagement en monoxyde de carbone devient très intense (voir paragraphe IV.1.2.2) ce qui pourrait expliquer que certains points expérimentaux obtenus uniquement avec l'Inconel 617 se situent très au-dessus de l'ajustement linéaire proposé.

#### Résumé :

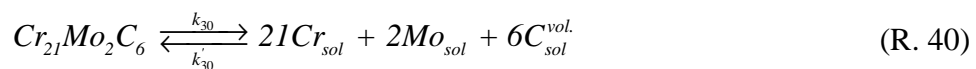
L'utilisation de deux programmations en température aura permis d'apporter des réponses quant au devenir du chrome réduit par la destruction de la chromine. Le chrome se trouve à la fois à l'interface métal/oxyde et sous la forme de gaz. Pour une mole de chromine réduite il se formerait 0,5 mole de chrome en phase vapeur et 1,5 mole de chrome métal.

## IV.8 Modélisation cinétique de la destruction de la couche d'oxyde

Le mécanisme représentatif de la réaction de destruction de la couche d'oxyde doit décrire le mieux possible les résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, cinq étapes élémentaires peuvent être avancées :

### Etape n°1 : dissolution des carbures = source de carbone

L'observation de la sous-couche a montré que la source principale de carbone était le carbure intergranulaire  $Cr_{21}Mo_2C_6$  :



$$K_{eq.}^{R.30} = a_{C_{int}}^6 \cdot a_{Mo}^2 \cdot a_{Cr_{sol}}^{21} \quad (Eq. 45)$$

avec  $k_{30}$ ,  $k'_{30}$  constantes cinétiques telles que le rapport  $k_{30}/k'_{30}$  soit égal à la constante d'équilibre  $K_{eq.}^{R.30}$  de la réaction (R. 40) et  $C_{sol}^{vol}$  représente le carbone en solution dans le volume de l'alliage.



**Etape n°2 : diffusion du carbone vers l'interface métal/oxyde**

La destruction de la couche d'oxyde qui est localisée à l'interface métal/oxyde implique que le carbone libéré par l'étape n°1 diffuse vers cette interface :

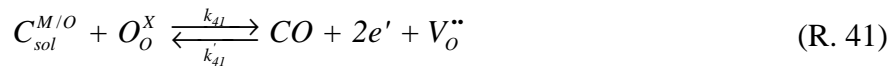
$$C_{sol}^{vol} \longrightarrow C_{sol}^{M/O} \quad (R. 33)$$

avec  $C_{sol}^{M/O}$  représentant le carbone en solution dans l'alliage à l'interface métal/oxyde.

A l'équilibre, ou si la diffusion du carbone n'est pas limitante on aura  $[C_{sol}^{vol}] = [C_{sol}^{M/O}]$ .

**Etape n°3 : réaction entre le carbone et l'oxygène de  $Cr_2O_3$**

La production du monoxyde de carbone illustrant la destruction de la couche est la conséquence de la réaction entre le carbone en solution dans l'alliage et l'oxygène de la chromine au niveau de l'interface métal/oxyde :



$$K_{\text{éq.}}^{R.41} = \frac{[e']^2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot PCO}{[C_{sol}^{M/O}]} \quad (\text{Eq. 46})$$

On considèrera que le monoxyde de carbone produit à l'interface métal/oxyde « traverse » la couche d'oxyde rapidement de tel sorte que la pression partielle en monoxyde de carbone enregistrée par CPG soit égale à la pression partielle en monoxyde de carbone à l'interface métal/oxyde. Autrement dit, le transfert du monoxyde de carbone n'est pas le processus limitant [31].

**Etape n°4 : réduction du chrome**

A la température critique  $T_A$  tout le chrome réduit est pur dans sa phase ( $Cr^\circ$ ). Il convient donc de considérer l'étape élémentaire (R. 42) pour écrire le mécanisme réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde.



$$K_{\text{éq.}}^{R.42} = \frac{[V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}]}{[e']^3} \quad (\text{Eq. 47})$$

**Etape n°5: annihilation des lacunes**

La dernière étape du mécanisme est l'annihilation des lacunes :



$$K_{\text{eq.}}^{R.43} = \frac{1}{[V_{Cr}^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [V_O^{\cdot\cdot}]^3} \quad (\text{Eq. 48})$$

La combinaison linéaire suivante (R. 40) + 6.(R. 33) + 6.(R. 41) + 4.(R. 42) + 4.(R. 43) permet de retrouver l'équation bilan de la réaction de destruction de la couche de chromine :

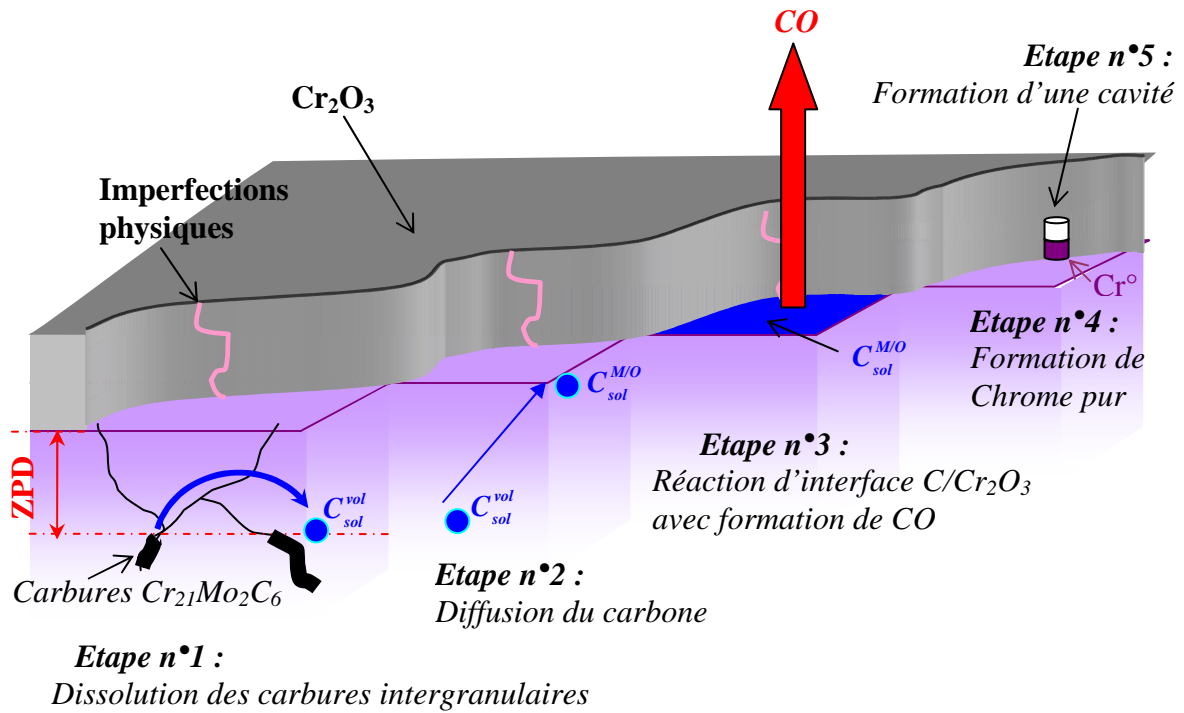
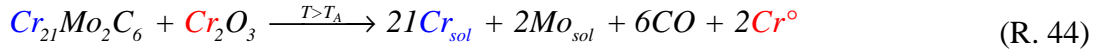


Figure 142 : Illustration du mécanisme réactionnel de la réaction de destruction de la couche selon 5 étapes élémentaires.

En supposant que chacune de ces cinq étapes élémentaires soit l'étape limitante dans le mécanisme réactionnel nous déduisons les lois de vitesse données dans le tableau 44. Comme la température de destruction de la couche d'oxyde est proche de la température d'équilibre  $T_A$  nous avons tenu compte de l'écart à l'équilibre dans l'établissement de la loi de vitesse.

En considérant que la pression saturante en chrome soit très faible et que l'activité du chrome dans l'Inconel 617 varie très peu à la température constante de 980°C, la vitesse de destruction de la couche d'oxyde peut s'exprimer comme une fonction de la pression partielle en monoxyde de carbone, donnée par le tableau 44.

Etape	loi de vitesse	loi de type
<b>n°1</b>	$k_1 \left( 1 - \frac{a_{Cr_{sol}}^{21} \cdot a_{Mo_{sol}}^2 \cdot PCO^6}{K_{eq}^{R.30} \cdot (K_{eq}^{R.41})^6 \cdot (K_{eq}^{R.42})^4 \cdot (K_{eq}^{R.33})^2} \right)$	$\alpha (1 - \beta \cdot PCO^6)$
<b>n°2</b>	$\frac{Dc \cdot S}{X(t)} \cdot \frac{(K_{eq}^{R.30})^{1/6}}{a_{Cr_{sol}}^{21/6} \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/3}} \left( 1 - \frac{X}{Dc \cdot S} \cdot \frac{a_{Cr_{sol}}^{21/6} \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/3} \cdot PCO}{(K_{eq}^{R.30})^{21/6} \cdot K_{eq}^{R.41} \cdot (K_{eq}^{R.42})^{2/3} \cdot (K_{eq}^{R.43})^{1/3}} \right)$ avec $Dc$ le coefficient de diffusion du carbone, $S$ la surface (cm <sup>2</sup> ) et $X(t)$ la distance de parcourue par le carbone (cm) pendant le temps $t$ .	$\alpha (1 - \beta \cdot PCO)$
<b>n°3</b>	$k_3 \cdot \frac{K_{eq}^{R.30}}{a_{Cr_{sol}}^{21/6} \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/3}} \left( 1 - \frac{a_{Cr_{sol}}^{21/6} \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/3} \cdot PCO}{K_{eq}^{R.30} \cdot K_{eq}^{R.41} \cdot (K_{eq}^{R.42})^{2/3} \cdot (K_{eq}^{R.43})^{1/3}} \right)$	$\alpha (1 - \beta \cdot PCO)$
<b>n°4</b>	$\frac{k_{42} \cdot 2^{2/3} \cdot (K_{eq}^{R.41})^{1/2} \cdot (K_{eq}^{R.30})^{1/12}}{3^{3/2} \cdot (K_{eq}^{R.43})^{1/6} \cdot a_{Cr_{sol}}^{21/12} \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/6} \cdot PCO^{1/2}} - \frac{k_{42} \cdot 2^{2/3} \cdot (K_{eq}^{R.42}) \cdot PCO \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/3}}{k_4 \cdot 3^{3/2} \cdot (K_{eq}^{R.43})^{2/3} \cdot a_{Cr_{sol}}^{21/4} \cdot (K_{eq}^{R.30})^{1/6} \cdot K_{eq}^{R.41}}$	$\alpha/PCO^{1/2} - \beta \cdot PCO$
<b>n°5</b>	$k_5 \frac{(K_{eq}^{R.42})^2 \cdot (K_{eq}^{R.41})^{3/2} \cdot (K_{eq}^{R.30})^{1/3} \cdot PCO}{a_{Cr_{sol}}^{21/3} \cdot a_{Mo_{sol}}^{2/3}} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq}^{R.43}} \right)$	$\alpha \cdot PCO (1 - \beta)$

**Tableau 44 : Expressions des différentes lois de vitesse du mécanisme réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde à base de chrome (R. 13).**

L'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de production de monoxyde de carbone diminue au cours du temps (voir les essais réalisés à 980°C). Parmi les cinq expressions de vitesse, on peut d'ores et déjà éliminer les étapes n°3 à 5 comme étant limitantes. Ces réactions se déroulent à la surface de l'alliage dont la zone réactionnelle est définie par le contour des disques (voir paragraphe IV.6.3). La vitesse de ces trois étapes augmentera au fur et à mesure que la destruction de la couche d'oxyde aura lieu. De la même façon, on peut écarter l'étape n°1 comme étant l'étape limitante. En supposant que la source de carbone (les carbures intergranulaires) étant infinie, la vitesse sera constante. Enfin, la vitesse de l'étape n°2 doit diminuer au cours du temps due à un déplacement du front de diffusion du carbone de plus en plus important (augmentation de  $X(t)$  au cours du temps : voir tableau 44). Par conséquent, comme l'étape n°2 est la seule décrivant une diminution de la vitesse à température constante on supposera que la diffusion du carbone vers l'interface métal/oxyde est l'étape limitante dans le mécanisme de destruction. Cette conclusion est en parfaite accord avec la conclusion apportée par Rouillard suite à l'étude de la destruction de la couche d'oxyde de l'Haynes 230 [31].

L'expression de la vitesse limitante indique que pour toute augmentation de la pression partielle en monoxyde de carbone, la vitesse diminue. Pour illustrer ce résultat, nous avons réalisé un essai à 850°C (20 h) + 980°C (20 h) avec l'Inconel 617 en procédant par des « décrochements » en pression partielle en monoxyde de carbone à température constante. A la température de 980°C (supérieure à  $T_A = 912^\circ\text{C}$ ) quatre « décrochements » successifs en monoxyde de carbone de 15  $\mu\text{bar}$  à 60  $\mu\text{bar}$  (aux temps  $t_1$  et  $t_3$ ) puis de 60  $\mu\text{bar}$  à 15  $\mu\text{bar}$  (aux temps  $t_2$  et  $t_4$ ) sont réalisés comme le montre la figure 143. L'augmentation (respectivement une diminution) de la pression partielle en monoxyde de carbone diminue (respectivement augmente) la vitesse de production en monoxyde de carbone ce qui est en accord avec le modèle cinétique. Il faut cependant noter que durant l'intervalle de temps  $t_3 - t_4$  la destruction de la couche d'oxyde

n'a plus lieu puisque la variation négative en monoxyde de carbone indique une phase d'oxydation (et de carburation) par le monoxyde de carbone. Cette permutation entre le dégagement et la consommation en monoxyde de carbone est l'illustration que la réaction de destruction de la couche d'oxyde est proche de l'équilibre thermodynamique.

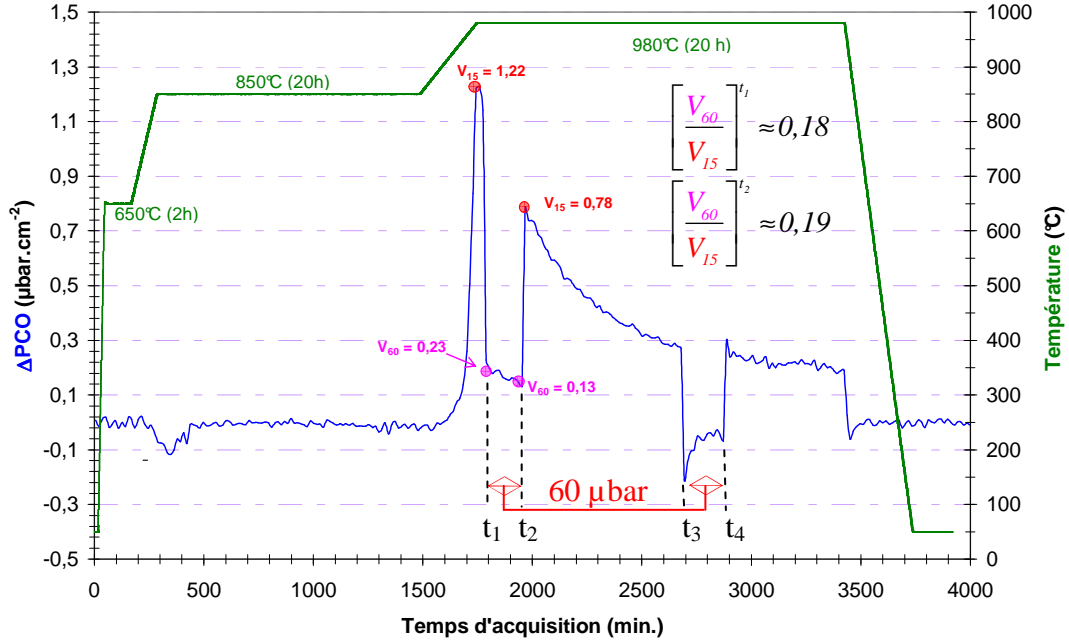


Figure 143 : Evolution de la variation en monoxyde de carbone au cours d'un test de « décrochements » en monoxyde de carbone de 15 μbar à 60 μbar ( $t_1$  et  $t_3$ ) puis de 60 μbar à 15 μbar ( $t_2$  et  $t_4$ ) avec l'Inconel 617 sous une atmosphère d'hélium impur composée de 5 μbar H<sub>2</sub>O et 130 μbar H<sub>2</sub>.

Les « décrochements » réalisés aux temps  $t_1$  et  $t_2$  montrent que le rapport des vitesses est cohérent avec l'approximation théorique, présentée ci-dessous, dans laquelle nous n'avons pas tenu compte de l'influence de la variation en monoxyde de carbone ( $\Delta PCO$ ) sur la pression partielle totale en monoxyde de carbone.

$$\underbrace{\left[ \frac{V_{60}}{V_{15}} \right]^{t_1}}_{\text{rapport des vitesses expérimentales}} \approx \underbrace{\left[ \frac{V_{60}}{V_{15}} \right]^{t_2}}_{\text{rapport des vitesses "théoriques"}} \approx 0,19 \quad \text{est égale à} \quad \frac{1,34 \cdot 10^{-2} * 60 + 0,99}{1,34 \cdot 10^{-2} * 15 + 0,99} = 0,23$$

Nous confirmons par la figure 143 que la vitesse de destruction de la couche d'oxyde est imposée soit la diffusion du carbone vers l'interface métal/oxyde (R. 33).

La vitesse de destruction de la couche d'oxyde s'écrit donc :

$$v = \frac{Dc \cdot S}{X(t)} \cdot \frac{K_1^{1/6}}{a_{C_{sol}}^{21/6} \cdot a_{Mo_{sol}}^{1/3}} - \frac{K_1^{1/6} \cdot PCO}{K_1^{21/6} \cdot K_3 \cdot K_4^{2/3} \cdot K_5^{1/3}} \quad (R. 45)$$

Outre ce critère cinétique, nous devons rajouter deux autres facteurs pouvant perturber la vitesse de destruction de la couche d'oxyde. Le premier facteur, bien qu'il soit logique, est la nécessité d'avoir une couche d'oxyde à la surface de l'alliage. Nous montrons avec l'Inconel 617 testé à 1200°C que l'intensité du second dégagement de monoxyde de carbone est différente selon la

teneur de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère d'hélium impur. Cette différence d'évolution du dégagement de monoxyde de carbone peut se traduire par un réservoir d'oxygène (une épaisseur de couche d'oxyde) plus important lorsque la vapeur d'eau est plus élevée (voir paragraphe IV.1.2.3). Ensuite, nous montrons qu'il est aussi possible de réduire la quantité de monoxyde de carbone produite par la présence d'aluminium via les alliages modèles (voir paragraphe IV.2.2). L'origine de cet effet pourrait être liée au film discontinu d'alumine présent à l'interface métal/oxyde (voir chapitre III). La présence d'alumine entre le carbone et l'oxyde serait un obstacle pour la diffusion du carbone vers la chromine et ne permettrait plus de satisfaire la condition *sine qua non* du point triple ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / carbone / monoxyde de carbone) comme l'illustre le schéma de principe présenté à la figure 144.

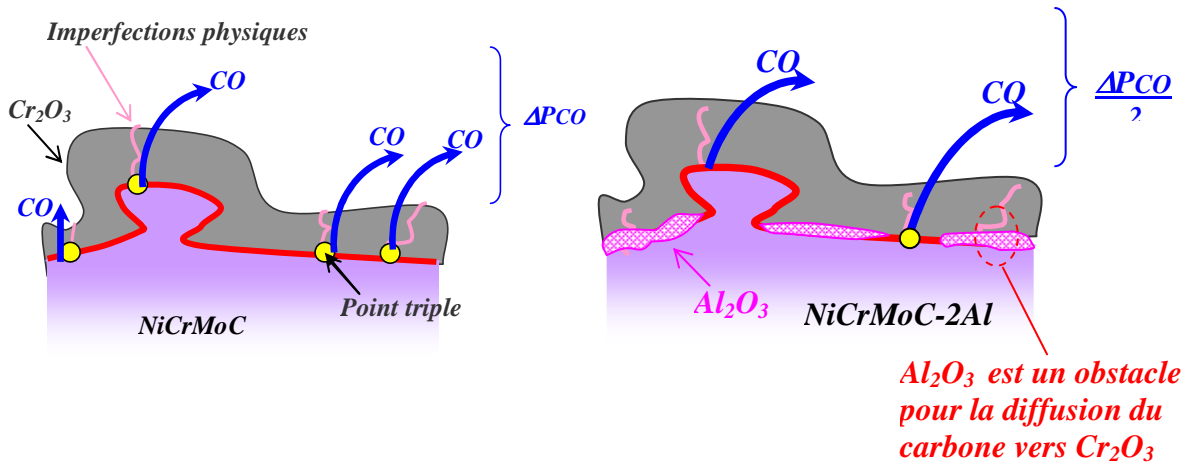
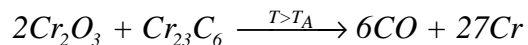


Figure 144 : Schéma de principe illustrant l'influence du film discontinu d'alumine à l'interface métal/oxyde sur la destruction de la chromine.

## IV.9 Conclusion

Les actions de R&D menées dans le passé sur la résistance des matériaux dans les RHT ont permis d'aboutir à un constat d'une dégradation de la couche d'oxyde lorsque la température dépasse une température critique  $T_A$ . La réaction ci-dessous a été proposée afin de rendre compte de la destruction de la couche d'oxyde qui était accompagnée d'une décarburation en sous-couche et d'un dégagement en monoxyde de carbone. A notre connaissance, la caractérisation de la destruction de la couche d'oxyde et de la décarburation du métal sous-jacent n'a pas été abordée de façon exhaustive.



Dans cette étude, l'effort de recherche a été concentré sur la destruction de la couche d'oxyde pour des températures supérieures à  $850^\circ\text{C}$  afin d'illustrer et de caractériser ces faits expérimentaux. En complément de ce travail expérimental, nous avons essayé d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur cette réaction en étudiant des paramètres favorisant et influençant la croissance de la couche d'oxyde comme la vapeur d'eau, l'aluminium et le titane.

Pour observer une évolution de la couche d'oxyde après dépassement de la température critique  $T_A$  nous avons pris comme référence le travail de caractérisation des couches d'oxyde réalisé après le palier de 20 heures à 850°C (voir Chapitre III). La programmation en température choisie après le palier de 20 heures à 850°C était soit un palier de température de 20 heures à 980°C, soit une rampe de température vers 1 200°C.

Les différentes campagnes d'essais ont montré que l'allure de la variation de la production de monoxyde de carbone était différente selon la programmation thermique appliquée. Au cours du palier de 20 heures à 980°C, la production de monoxyde en carbone se manifeste par un seul pic dont l'intensité maximale est obtenue au début du palier thermique. Ensuite, le dégagement de monoxyde de carbone diminue progressivement. A 1 200°C, un second pic de monoxyde de carbone apparaît pour l'Inconel 617 et pour les alliages modèles NiCrMoC-2Al et NiCrMoC-2Al-0,4Ti. Les différents comportements des alliages pour des températures supérieures à  $T_A$  ont permis de relever quatre résultats majeurs :

- La température critique  $T_A$  est sensible à la teneur en vapeur d'eau et à la composition de l'alliage. En effet, en diminuant la teneur en vapeur d'eau de + 18  $\mu$ bar (de 21 à 4  $\mu$ bar) la température  $T_A$  augmente de 18°C. L'augmentation de  $T_A$  est aussi notée lorsque l'on ajoute de l'aluminium puis du titane dans l'alliage modèle NiCrMoC. On retiendra qu'avec l'alliage modèle contenant à la fois de l'aluminium et du titane, la température  $T_A$  est décalée de + 96°C par rapport à l'alliage modèle NiCrMoC. Ce résultat a été expliqué par l'évolution de l'activité en chrome à l'interface métal/oxyde. Ce raisonnement qui est en accord avec la thermodynamique a été proposé suite à aux observations faites à 850°C avec l'Inconel 617 qui ont révélé que l'activité du chrome à l'interface métal/oxyde évoluait en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde (appauvrissement plus ou moins marqué de chrome en sous-couche).

- La révélation de la microstructure de l'Inconel 617 après 20 heures à 980°C par une attaque électrochimique a montré que se sont les carbures intergranulaires ( $\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ ) qui réagissent à une température supérieure ou égale à  $T_A$ . Quelle que soit la teneur en vapeur d'eau, la profondeur de la décarburation partielle en sous-couche de l'Inconel 617 s'est étendue sur une profondeur de 100  $\mu$ m. Pour que la réaction de destruction puisse s'entretenir à 980°C, il faut alors envisager une diffusion du carbone vers l'interface métal/oxyde. La mise en solution des carbures intragranulaires ( $M_6C$ ) à partir de 1 080°C constitue une nouvelle source de carbone qui est à l'origine du second pic de dégagement en monoxyde de carbone. Les alliages modèles NiCrMoC et NiCrMoC-1Al ne présentant pas un second pic de dégagement de monoxyde de carbone visible lors de la rampe à 1 200°C s'explique par une intensité très élevée du premier pic « englobant » celui-ci.

- L'examen microscopique des alliages testés montre que la destruction de la couche d'oxyde se caractérise, de façon générale, par une porosité accrue du côté interne de la couche d'oxyde pouvant mener, lors de la descente température, à de l'écaillage. Ce lien de cause à effet a pu être avancé en utilisant l'alliage modèle dépourvu de carbone dans sa composition nominale (NiCrMo). L'absence de carbone dans l'alliage n'a pas engendré de destruction de la couche d'oxyde et l'écaillage, habituellement noté en fin d'essai, n'a pas été observé. Les zones dépourvues de couche d'oxyde à la surface des alliages prenaient la forme de disques révélant ainsi le mode de propagation de la destruction de la couche d'oxyde. Cette information cruciale a été obtenue principalement par l'utilisation de la rampe en température vers 1 200°C. Ce résultat montre l'intérêt et l'originalité de notre travail en menant des études à des températures très différentes de celles qui ont été appliquées dans le passé.

L'utilisation de la thermogravimétrie associée à la CPG a montré que la destruction de la couche d'oxyde et l'oxydation (croissance de la couche d'oxyde) étaient deux réactions qui avaient lieu en parallèle.

- Ce travail a permis également de donner des réponses à une question qui n'avait jamais été abordée auparavant concernant le devenir du chrome réduit. L'observation des coupes transverses des alliages testés a révélé une agglomération des protrusions métalliques présentes à l'interface métal/oxyde formant une « micro couche métallique ». La micro couche s'est formée au-dessus de l'interface métal/oxyde originelle et contient une teneur en chrome qui augmente en fonction de la quantité de monoxyde de carbone produite. Si le chrome réduit enrichi la sous-couche en chrome, il a aussi été montré, via les bilans massiques, qu'il s'évaporerait. La recherche bibliographique effectuée sur les composés volatiles à base de chrome susceptibles de se former dans des environnements RHT nous a conduit à envisager seulement deux espèces qui sont le chrome vapeur et  $\text{CrO}_{3(g)}$ . Les pressions d'équilibre de ces deux espèces aux températures d'essai ont montré que seul le chrome en phase vapeur devait être considéré. En reportant l'évolution de la masse du chrome en phase vapeur en fonction de la masse d'oxyde détruite nous en déduisons que pour une mole de chromine détruite il se formerait une demi mole de chrome en phase vapeur et une mole et demie de chrome pur.

Sur la base de tous ces résultats nous avons proposé un mécanisme réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde. Pour que la destruction se déroule à l'interface métal/oxyde, il faut que le monoxyde de carbone ait un accès à cette interface de façon à satisfaire la condition du point triple qui consiste à avoir dans une même région l'oxyde, le carbone et le monoxyde de carbone. Dans le cas de l'Inconel 617, cette condition n'est pas remplie du fait que la couche d'oxyde joue le rôle de « barrière » entre l'atmosphère et le métal (voir chapitre III). Par conséquent, nous envisageons que la destruction s'initie d'abord dans la couche d'oxyde. Hypothèse plausible compte tenu de la présence de carbone dans la couche d'oxyde. Pour obtenir une atmosphère réductrice nous proposons que la réaction de destruction débute au fond des pores visibles à la surface de la couche d'oxyde (morphologie mousse) à une température inférieure à  $T_A$ . La destruction progressive de la couche d'oxyde permettra de créer des tunnels jusqu'à ce que l'interface métal/oxyde soit connectée à l'atmosphère. A cet instant, la destruction massive de la couche d'oxyde pourra débiter avec une vitesse isotrope afin d'expliquer l'apparition des disques dépourvus d'oxyde à la surface. Nous montrons également que la vitesse de destruction est pilotée par la diffusion du carbone vers l'interface métal/oxyde.



## **Conclusion générale et perspectives**

L'Inconel 617 a été pressenti comme un des matériaux possibles pour la fabrication de l'échangeur de chaleur dans le cadre de la nouvelle génération des Réacteurs à Haute Température refroidis par hélium. L'échangeur de chaleur doit présenter une bonne résistance face à la corrosion à haute température qui est due aux faibles pressions partielles (de quelques  $\mu\text{bars}$  à la centaine de  $\mu\text{bars}$ ) d'impuretés qui sont  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  contenues dans l'hélium. La formation *in situ* d'une couche d'oxyde protectrice s'est avérée être la meilleure solution à ce jour pour protéger le matériau. Ce travail de thèse avait donc un double objectif. Le premier objectif était d'étudier dans un premier temps l'influence des impuretés gazeuses oxydantes qui étaient la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone sur l'oxydation de l'Inconel 617 à  $850^\circ\text{C}$ . En complément à ce premier objectif, nous avons étudié l'effet de deux éléments mineurs de l'alliage qui était l'aluminium et le titane sur la croissance de la couche d'oxyde. Le second objectif avait pour finalité d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la destruction de la couche d'oxyde qui s'opère au-delà d'une température critique, notée par usage  $T_A$ .

Pour des tests de courte durée de 20 heures à  $850^\circ\text{C}$  et sous une atmosphère d'hélium impur volontairement réduite aux impuretés  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 5 \mu\text{bar}$  et  $\sim 21 \mu\text{bar}$ ),  $\text{H}_2$  ( $130 \mu\text{bar}$ ) et  $\text{CO}$  (de 7 à  $60 \mu\text{bar}$ ), le dispositif expérimental mis en place pour réaliser l'ensemble des essais a permis de montrer que la vapeur d'eau était responsable à 92 % voire 100 % de l'oxydation. La réaction entre l'Inconel 617 et le monoxyde de carbone qui a été notée comme transitoire restait minoritaire même si la pression partielle en monoxyde de carbone était 12 fois supérieure à celle en vapeur d'eau. L'analyse de la couche d'oxyde formée a révélé une couche à base de chrome enrichie en titane, en manganèse vers l'extérieure de la couche et incorpore du carbone en faible quantité (provenant du monoxyde de carbone et de l'alliage) dont la nature reste à déterminer. La détermination des énergies de gap ( $E_g$ ) de la couche d'oxyde a permis de supposer que la couche d'oxyde avait une structure duplex. En effet, les deux valeurs d'énergies de gap trouvées de 2,99 eV et de 3,55 eV correspondent respectivement d'après la littérature à une couche interne équiaxe et à une couche externe colonnaire. Néanmoins, les observations MEB n'ont pu déceler la couche interne ce qui nous a conduit à supposer que son épaisseur était très faible. L'utilisation d'alliages modèles NiCrMoC, NiCrMoC-1Al et NiCrMoC-2Al a montré que l'aluminium, outre sa capacité à former un oxyde interne, diminuait la vitesse de croissance de la couche de chromine par la présence d'un film discontinu d'alumine à l'interface métal/oxyde. Notons que dans le cas de ces alliages, la couche d'oxyde ne jouait pas le rôle de « barrière » entre l'atmosphère et le métal. Le rôle protecteur de la couche d'oxyde a été noté uniquement avec l'alliage modèle NiCrMoC-2Al-0,4Ti lorsque la chromine était dopée par le titane. Ainsi, la couche d'oxyde de l'Inconel 617 a été définie comme protectrice au cours des 20 heures à  $850^\circ\text{C}$  pour la majorité des essais réalisés sous différentes compositions d'atmosphère.

Ces résultats ont permis de modéliser la cinétique de la croissance de la couche d'oxyde à partir des courbes de prise de masse liées à l'oxydation par la vapeur d'eau. Compte tenu de la très faible épaisseur de la couche interne devant celle de la couche externe, nous avons supposé une unique couche de chromine dense avec une croissance vers l'extérieur dont le défaut ponctuel prépondérant était le chrome en position interstitielle dans l'oxyde. Dans le cas d'une moyenne teneur en vapeur d'eau, nous avons proposé, en accord avec l'expérimental, un régime cinétique mixte d'interface et de diffusion. La vitesse de l'étape de diffusion correspondait à la diffusion du chrome interstitiel de l'interface interne vers l'interface externe de la couche dont la constante de vitesse,  $k_p$ , était indépendante de la teneur en vapeur d'eau ( $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La vitesse de l'étape d'interface correspondait à la réaction entre le chrome interstitiel et l'oxygène adsorbé dont la constante de vitesse,  $k_i$ , était donnée par une loi cubique en fonction de la teneur en vapeur d'eau ( $k_i = 1,41 \cdot 10^{-6} \cdot \text{PH}_2\text{O}^3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Quant à la modélisation de la consommation du monoxyde de carbone à la surface de la couche d'oxyde de l'Inconel 617, nous

avons montré par un processus de chimi-sorption que l'étape limitante était la dissociation du monoxyde de carbone à la surface de la couche d'oxyde.

A des très hautes températures, la couche d'oxyde devient instable et ne garantit plus une protection de l'alliage contre une décarburation ou une carburation massive.

Par exemple, pour des programmations thermiques de 850°C (20 h) + 980°C (20 h) et de 850°C (20 h) suivie d'une rampe de température vers 1 200°C, la destruction de la couche d'oxyde a été identifiée par la réaction entre la chromine et le carbone provenant des carbures (décarburation en sous-couche) produisant du monoxyde de carbone et du chrome. Le suivi de l'évolution de la variation de la pression partielle en monoxyde de carbone a permis de montrer que la destruction de la couche avait lieu à partir d'une température critique, notée par usage  $T_A$ . Plusieurs paramètres agissent sur cette température critique. Tout d'abord, nous avons montré qu'en augmentant la pression partielle en monoxyde de carbone (de 7 à 60  $\mu$ bar) ou en diminuant la pression partielle en vapeur d'eau (de 21 à 4  $\mu$ bar), la température  $T_A$  était décalée respectivement vers les hautes températures de + 76°C et de + 18 °C. Enfin, l'utilisation des alliages modèles a révélé que la composition de l'alliage pouvait aussi agir sur  $T_A$ . L'ajout d'aluminium puis de titane dans l'alliage modèle NiCrMoC a permis de décaler la température  $T_A$  jusqu'à plus de 96°C. La raison évoquée de ce décalage pour l'ensemble des cas de figure était l'évolution de l'activité du chrome à l'interface métal/oxyde. L'avancement de la réaction sera donc gouverné par deux paramètres, à savoir, la pression partielle en monoxyde de carbone et l'activité « apparente » du chrome.

L'observation des couches d'oxyde a indiqué que la destruction de la couche avait lieu à l'interface métal/oxyde (d'abord à l'aplomb des joints de grains puis à l'aplomb des grains) et se propageait sous la forme de disques pouvant mener, lors de la descente à la température ambiante, à un écaillage de la couche d'oxyde. Ces résultats définissent la zone réactionnelle de la destruction à l'interface métal/oxyde rejoignant ainsi les conclusions de la littérature. Cependant, le contact entre la chromine, le carbone et le monoxyde de carbone est difficilement envisageable dans le cas d'une couche protectrice comme celle de l'Inconel 617. Nous avons donc envisagé que la destruction se déroulait en deux étapes. Une première étape d'amorçage correspondant à la création de tunnels au sein de la couche d'oxyde. Pour ceci, nous avons supposé que la destruction débutait d'abord au fond des pores visibles en surface de façon à avoir une atmosphère dite réductrice. Cette étape a pu être envisagé car la couche d'oxyde possédait du carbone dans sa composition. Une fois qu'il y a une connection entre l'atmosphère (monoxyde de carbone) et l'interface métal/oxyde, la seconde étape peut avoir lieu. Elle correspond à la réaction entre le carbone contenu dans l'alliage et l'oxygène de l'oxyde. L'aspect expérimental de cette étude s'est achevé en abordant la question du devenir du chrome. Nous avons montré qu'une partie du chrome réduit enrichissait la sous-couche et que l'autre partie s'évaporait sous la forme de chrome vapeur. L'ensemble de ces résultats a pu permettre l'écriture d'un mécanisme réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde en soulignant que la vitesse de production de monoxyde de carbone était imposée par la vitesse de diffusion du carbone de l'alliage vers l'interface métal/oxyde. La source de carbone est le carbure intergranulaire  $\text{Mo}_2\text{Cr}_{21}\text{C}_6$  et au-delà de 1080°C s'ajoute une nouvelle source de carbone qui est le carbure intragranulaire  $\text{M}_6\text{C}$ .

En conclusion, ce travail de thèse offre une vision cinétique de l'oxydation par la vapeur d'eau et par le monoxyde de carbone à 850°C et de la destruction de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 sur une courte période. Parmi les perspectives pouvant s'inscrire dans la suite de ce travail, nous citons les points suivants :

- Les différentes prises de masse des alliages modèles acquises sur le palier à 850°C durant 20 heures ont montré qu'elles étaient toutes très supérieures à la prise de masse de l'Inconel 617. Par conséquent, d'autres éléments mineurs présents dans la composition de l'Inconel 617 sont capables de diminuer la vitesse d'oxydation. Nous proposons d'étudier, entre autre, le rôle du manganèse puisque Holcomb [121] a montré que sa présence diminuait le gain de masse de l'alliage Ni-25Cr sur des temps d'oxydation de 4000 heures à 950°C sous air contenant 5 % de vapeur d'eau.
- Si l'on souhaite garantir une bonne tenue de l'Inconel 617 durant toute sa période de vie, estimée à 20 ans, d'autres essais doivent être réalisés sur des périodes beaucoup plus importantes. Pour réaliser cette campagne d'essais, il est judicieux d'appliquer la programmation thermique composée d'un palier isotherme à 850°C sur une durée crescendo (500 heures, 1 000 heures, 3 000 heures, etc) et ensuite d'appliquer une rampe de température vers 1 200°C. Il serait d'intéressant dans ce volet expérimental de se rapprocher des véritables conditions des RHT en fixant une faible teneur en vapeur d'eau (1,5 µbar). A partir de ces essais, nous pourrions :
  - déterminer de façon plus précise la valeur de la constante parabolique  $k_p$ . Cependant, il est probable avec des temps d'oxydation plus importants que l'épaisseur de la couche d'oxyde interne (qui n'a pu être observée dans ce travail) ne soit plus négligeable de sorte que la structure duplex de la couche d'oxyde devra être prise en compte dans le modèle cinétique.
  - déterminer la température critique  $T_A$  via la rampe en température vers 1 200°C. En reportant la température critique en fonction des durées des isothermes à 850°C nous devrions nous attendre à une diminution de la température  $T_A$  due à une diminution de l'activité « apparente » du chrome dans l'Inconel 617. Lorsque l'activité « apparente » du chrome sera stationnaire alors la température critique n'évoluera plus et elle sera alors représentative de la température maximale de fonctionnement des RHT pour une atmosphère d'hélium impur donnée.
- Nous avons vu qu'il existe deux paramètres pour décaler la température critique  $T_A$  vers les hautes températures dont l'un est la composition de l'atmosphère et l'autre est la composition de l'alliage. Comme le premier paramètre est fixé par la composition de l'hélium impur PNP, seule l'optimisation de la composition de l'Inconel 617 reste possible sachant que la nouvelle composition ne devra pas dégrader le comportement de l'alliage pour une température inférieure à  $T_A$ . De ce fait, il est préférable de privilégier une teneur de 1 % plutôt que de 2 % en masse d'aluminium afin de minimiser l'oxydation interne d'aluminium. L'influence positive du titane que ce soit sur l'oxydation ou sur  $T_A$  en fait un élément d'addition incontournable. Par conséquent, il faudrait poursuivre l'étude en élaborant l'alliage modèle NiCrMoC-1Al-0,4Ti ce qui permettrait, de part sa composition proche de celle de l'Inconel 617, de comparer les deux températures  $T_A$ . Si la température  $T_A$  de l'alliage modèle NiCrMoC-1Al-0,4Ti est inférieure ou supérieure à celle de l'Inconel 617 alors cela signifiera qu'il y a un voire plusieurs éléments d'additions capables de décaler la température critique vers les hautes ou les basses

températures. Si le premier cas d'étude se présente, nous proposons à nouveau d'étudier le rôle du manganèse à cause de son influence sur la vitesse d'oxydation de l'alliage (respectivement sur l'activité « apparente » du chrome dans l'alliage) à 850°C.

- D'une manière plus générale, nous proposons également d'étudier les processus de carburation par le méthane et par le monoxyde de carbone puisqu'il a été montré dans la littérature que l'Inconel 617 a tendance à carburer sur le long terme tout en étant exposé à l'atmosphère d'hélium PNP.

## Références bibliographiques

1. Commissariat à l'Energie Atomique, *Very High-Temperature Reactors (VHTRs): Numerous benefits of higher temperatures*, in *Gas-cooled nuclear reactors*. 2006: Ed. Imprimerie Nationale Edition Technique. p. 71 - 75.
2. J. Bliaux, *Generation IV*: [www.energethique.com](http://www.energethique.com).
3. NERAC and GIF, *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*. 2002.
4. *Generation IV International Forum 2007*, [www.gen-4.org/index.html](http://www.gen-4.org/index.html).
5. Commissariat à l'Energie Atomique, *The recent past and near future of gas-cooled reactors: HTRs*, in *Gas-cooled nuclear reactors*. 2006: Ed. Imprimerie Nationale Edition Technique. p. 33 - 43.
6. K. J. Krompholtz, J. Ebberink, and G. Menken. *Gas/Metal Interactions and depletion effects in helium-cooled process heat HTRs*. in *Proc. of 8th Int. Congress on Metallic Corrosion*. 1981. Mainz, FGR.
7. K. G. E. Brenner and L.W. Graham, *The development and application of a united corrosion model for high-temperature gas-cooled reactor systems*. *Materials*, 1983. 66: p. 404-414.
8. H. J. Christ et al., *High temperature corrosion of the nickel-base Alloy Inconel 617 in helium containing small amounts of impurities*. *materials Science and Engineering*, 1987. 87: p. 161-168.
9. W. J. Quadakkers and H. Schuster., *Corrosion of high temperature alloys in the primary circuit helium of high temperature gas cooled reactors Part I: Theoretical background*. *Werkstoffe und Korrosion*, 1985. 36: p. 335 - 347.
10. G. E. Wasielewski et al. *Materials for VHTR process heat applications*. in *Proc. of IAEA symposium "gas-cooled reactors with emphasis on advanced systems"*. 1975. Jülich : IAEA.
11. C. Cabet and F. Rouillard, *Corrosion of high temperature metallic materials in VHTR* *Journal of Nuclear Materials*, 2009. 392(2): p. 235-242.
12. L. W. Graham et al. *Environmental conditions in HTRs and the selection and development of primary circuit materials*. in *Jülich symposium on Gas-cooled reactors with emphasis on advanced systems*. 1976. Vienna.
13. Commissariat à l'Energie Atomique, *Materials for Very High-temperature Reactors (VHTRs)*, in *Gas-cooled nuclear reactors*. 2006: Ed. Imprimerie Nationale Edition Technique. p. 77 - 83.

14. E. V. Kuznetsov, T. B. Tokareva, and A. V. Ryabchenkov. *Promising materials for HTGR high temperature heat exchangers*. in *High temperature metallic materials for gas-cooled reactors*. 1988. Cracow.
15. R. H. Cook, *Creep properties of Inconel 617 in air and helium 800 to 1000°C*. Nuclear Technology, 1984. 66: p. 283-288.
16. W. HOsthoff, H. Schuster, and P.J. Ennis, *Creep and relaxation behavior of Inconel 617*. Nuclear Technology, 1984. 66: p. 296-307.
17. Y. Karuta, *Creep rupture characteristics in the HTGR simulated helium gas environment and their relevance to structural design*. in *Workshop on structural design criteria for HTR*. 1989. Jülich, Germany.
18. F. Schubert et al., *Creep rupture behavior of candidate materials for nuclear process heat applications*. Nuclear Technology, 1984. 66: p. 227-240.
19. H. Breitling, W. Dietz, and H. J. Penkalla. *Evaluation of mechanical properties of the alloy NiCr<sub>22</sub>Co<sub>12</sub>Mo (Alloy 617) for heat exchanging components of HTGRs*. in *High temperature metallic materials for gas-cooled reactors*. 1988. Cracow.
20. P. J. Ennis and D. F. Lupton. *The relationship between carburisation and ductility loss*. in *Proc. of the Petten international conference on Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments*. 1979. Petten (Netherlands).
21. P. S. Shankar and K. Natesan, *Effect of trace impurities in helium on the creep behavior of Alloy 617 for very high temperature reactor applications*. Journal of Nuclear Materials, 2007. 366(1 - 2): p. 28 - 36.
22. P. J. Ennis, K.P. Mohr, and H. Schuster, *Effect of carburizing service environments on the mechanical propoerties of high temperature alloys*. Nuclear Technology, 1984. 66: p. 363-368.
23. P. J. Ennis, W.J. Quadakkers, and H. Schuster, *Effect of selective oxidation of chromium on creep of Alloy 617*. Materials Science and Technology, 1992. 8: p. 78-82.
24. S. Nomura et al., *Relation between gasification rates and gas desorption behavior with metallic impureties of carbon and graphite materials for the HTTR*. International Atomic Energy Agency, 1991. 690: p. 159-168.
25. R. Nieder, *Prediction on an HTR coolant composition after operational experience with experimental reactors*. in *Specialists meeting on coolant chemistry, plate-out and decontamination in gas cooled reactors*. 1980. Juelich (Germany).
26. R. Nieder, *Long-tern behavior of impurities in an HTR primary circuit*. VGB Kraftwerstechnik, 1988. 88: p. 671 - 676.
27. R. D. Burnette and N. L. Baldwin. *Primary coolant chemistry of the Peach Bottom and Fort St. Vrain High Temperature Gas-Cooled Reactors*. in *Specialists meeting on coolant chemistry, plate-out and decontamination in gas cooled reactors*. 1980. Juelich (Germany).



28. R. A. Simon and P.D. Capp, *Operating experience with the Dragon High Temperature Reactor experiment*, in *High Temperature Reactors*. 2002. Petten (Netherlands).
29. K. G. E. Brenner, *Ternary diagrams for the characterization of metallic corrosion in high-temperature reactors*. 1982x.
30. K. Hilpert and H. Gerads, *Mass spectrometrie studies of alloys proposed for high temperature reactor systems Inconel 617 and Nimonic PE 13*. Journal of Nuclear Materials, 1979. 80: p. 126-131.
31. F. Rouillard, *Thèse : Mécanismes de formation et de destruction de la couche d'oxyde sur un alliage chromino-formeur en milieu HTR*, in ENSEM-SE. 2007.
32. W. J. Quadakkers and H. Schuster, *Thermodynamic and kinetics aspects of the corrosion of high temperature alloys in HTGR*. Materials, 1984. 66: p. 383-391.
33. L. W. Graham, *Corrosion of metallic materials in HTR Helium environments*. Journal of Nuclear Materials, 1990(171): p. 76-83.
34. H. J. Christ et al., *Mechanisms of high temperature corrosion in helium containing small amounts of impurities. Part II corrosion of the nickel base alloys Inconel 617*. Oxidation of Metals, 1988. 30(Nos. 1/2): p. 27-51.
35. C. Cabet et al., *High temperature corrosion of structural materials under gas-cooled reactor helium*. Materials and Corrosion, 2006. 2(57).
36. F. Rouillard et al., *Oxide-layer formation and stability on a nickel-base alloy in impure helium at high temperature*. Oxidation of metals, 2007. 68(3-4): p. 133-148.
37. H. J. Christ, L. Berchtold, and H. G. Sockel, *Oxidation of Ni-base alloys in atmospheres with widely varying oxygen partial pressures*. Oxidation of Metals, 1986. 25(Nos. 1/2): p. 45-76.
38. W. J. Quadakkers and H. Schuster., *Corrosion of high temperature alloys in the primary circuit helium of high temperature gas cooled reactors Part II: Experimental results*. Werkstoffe und Korrosion, 1985. 36.
39. T. Shikama et al., *Corrosion behaviors of Inconel 617 in hydrogen base gas mixture*. Metallurgical transactions, 1980. 11A: p. 1589-1598.
40. B. Huchtemann and P. Schüller, *Gas-metal reactions of a new Fe-Ni-Cr-W alloy in helium with reactive components and in an H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S atmosphere in the temperature range 700-950°C*. Materials Science and Engineering, 1987. 87: p. 197-203.
41. W. J. Quadakkers and H. Schuster., *Corrosion behavior of high temperature alloys in impure helium environments*. Journal of Nuclear Materials, 1986. 140: p. 94-105.
42. H. G. A. Bates, *The corrosion behavior of high temperature alloys during exposures times up to 10 000h in PNP helium at 700 to 900°C*. Nuclear Technology, 1984. 66: p. 415-428.

43. O. F. Kimball, *Thermal stability and environment compatibility of Inconel 617*. in *High temperature metallic materials for gas-cooled reactors. Proceedings of a specialist meeting held*. 1988. Cracow.
44. W. R. Johnson and G. Y. Lai, *Interaction of Metals with Primary Coolant Impurities: Comparison of Steam-Cycle and Advanced HTGRs*. in *Specialist Meeting on High Temperature Metallic Materials for Application in Gas Cooled Reactors*, 1981: p. Paper J1.
45. W. Dietz, *Structural materials in materials science and technology: A comprehensive treatment*. Nuclear Materials, 1994. 10B: p. 150-165.
46. H. Tsuji, H. Nakajima, and T. Kondo. *Current status of studies on high temperature metallic materials for HTGR applications in JAERI*. in *High Temperature metallic materials for gas-cooled reactors*. 1988. Cracow.
47. R. H. Cook, R. Exner, and L.W. Graham, *Post-service environment of a 10MW helium-helium heat exchanger and comparison with long term behavior in laboratory tests*. 1982: p. 129-135.
48. G. B. Gibbs, *Oxidation of Metals*, 1973. 7(n°3): p. 173.
49. X. G. Zheng and D.J. Young, *High temperature corrosion of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forming alloys in CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres*. *Oxidation of Metals*, 1994. 42(N°3/4): p. 163-189.
50. A. Atkinson, R. Taylor, and P. Goode, *Transport processes in the oxidation of Ni studied using tracers in growing NiO scales*. *Oxidation of Metals*, 1979. 13: p. 519-543.
51. P. Kofstad, *On the formation of porosity and microchannels in growing scales*. *Oxidation of Metals*, 1985. 24(n°5/6): p. 265-276.
52. P. Kosftad, *Oxidation of Metals*, 1985. 24(n°5/6): p. 265.
53. A. Atkinson and D.W. Smart, *Journal Electrochemical Society*, 1988: p. 2886.
54. H. Inouye, *Relationship of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> supply rates in HTGR helium to the carburization of Hastelloy-X and Alloy 800H*. *Nuclear Technology*, 1984. 66: p. 392-403.
55. M. K. Loudjani et al., *High temperature corrosion of Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Al adn Fe-Ni-Cr-Al alloys in controlled H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> atmospheres*. *Corrosion science*, 1988. 28(No 11): p. 1075-1088.
56. Y. Shida and T. Moroishi, *Effect of aluminum and titanium additions to Fe-21%Cr-32%Ni on the oxidation behavior in an impure helium atmosphere at high temperatures*. *Oxidation of Metals*, 1991. 37(Nos 5/6): p. 327-348.
57. J. Diximer, D. Leclercq, and P. Olivier, *Etude du comportement des alliages à 35% de nickel en présence des impuretés de l'hélium caloporteur*. 1983.

58. H. Schuster et al. *Corrosion of high temperature alloys in the primary circuit gas of helium cooled high temperature reactors*. in *Proc. 8th Int. COngress on Metallic Corrosion*. 1981. Mainz (Germany).
59. R. H. Cook, D. F. Lupton, and H.G.A. Bates, *Behavior of materials for advanced high temperature reactors (DRAGON)*. 1976.
60. M. R. Warren, *Rapid decarburization and carburization in high temperature alloys in impure helium environments*. *Temperature Technology*, 1986. 4(3): p. 119-130.
61. H. Grimmer et al., *Corrosion behavior of Incoloy 800 and Nimonic 75 in prototype nuclea process helium and in wet helium under special flow conditions*. *Materials Science and Engineering*, 1987. 87: p. 189-196.
62. M. Pykavy et al., *Adsorption of CO on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Surface Science*, 2001. 479.
63. Y. Maru et al., *Kinetics studies of the reaction between Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> particules and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particules*. *Metallurgical transactions*, 1973. 4: p. 2591-2598.
64. T. Takahashi et al., *Analysis of precipitated phases in heat treated Inconel alloy 617*. *Transactions - Iron And Steel Institute Of Japan*, 1978. 18: p. 221-224.
65. Q. Wu, *Microstructural evolution in advanced boiler materials for ultra-supercritical coal power plants*. 2006, Université of Cincinnati.
66. O. F. Kimball, G. Y. Lai, and G.H. Reynolds, *Effects of thermal aging on the microstructure and mechanical properties of a commercial NiCrCoMo alloy*. *Metallurgical transactions A*, 1976. 7A: p. 1951-1952.
67. H. Kirchhofer, F. Shubert, and H. Nickel, *Precipitation behavior of Hastelloy X and Inconel 617 after isothermal aging*. *Nuclear Technology*, 1984. 66: p. 139-148.
68. W. L. Mankins, J.C. Hosier, and T.H. Bassford, *Microstructure and phase stability of Inconel alloy 617*. *Metallurgical transactions*, 1974. 5: p. 2579-2590.
69. N. Scheer et al., *Stabilité microstructurale et comportement mécanique après vieillissement à 700°C, 750°C et 800°C des alliages Haynes 230 et Inconel 617. Comparaison du Haynes 230 avec l'Inconel 617*. . 2006.
70. P. Sarrazin, A. Galerie, and J.F. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique (Coll. monographie de "matériologie", n°5)*. Les Ulis : EDP Sciences, 2000.
71. Y. Wouters, *Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau, cas du nickel et du titane*. 1996, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: Grenoble.
72. F. Decker and B. Scrosati, *Electrochimical Acta*, 1993. 3/8.
73. H. Gerischer, *Corrosion Science*, 1989. 29/213: p. 257.
74. H. Gerischer, *Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layers on metals*. *Corrosion Science*, 1989. 29: p. 257-266.

75. H. Gerischer, *Semiconductor electrodes and their interaction with light*. NATO ASI Series. Series S: Mathematical and Physical Sciences, 1985. 146: p. 39-106.
76. S. R. Morisson, *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum Press, New-York, 1977.
77. N. Alonso-Vante and H. Tributsch, *Electrochemistry of Novel Materials*. Frontiers of Electrochemistry, 1994. 3.
78. U. Stimming, *Electrochimical Acta*, 1986. 3/1: p. 415.
79. Y. V. Pleskov and Y. Y. Gurevich, *Semi-conductor Photoelectrochemistry*. 1986: New York Consultants bureau.
80. G. P. Wagner and G. Simkovich, *The oxidation of cobalt-chromium-titanium alloys at 1000°C*. *Oxidation of Metals*, 1986. 26(1 - 2): p. 139 - 155.
81. A. N. Blacklocks, et al., *An XAS study of the defect structure of Ti-doped alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Solid State Ionics*, 2006. 177: p. 2939 - 2944.
82. A. Naoumidis et al., *Phase studies in the chromium-manganese-titanium oxide system at different oxygen partial pressures*. *Journal of the European Ceramic Society* 1990. 7(1).
83. F. H. Stott, F. I. Wei, and C. A. Enahoto, *The influence of manganese on the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys*. *Materials and Corrosion*, 2004. 40(4): p. 198 - 205.
84. R. K. Wild, *High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure*. *Corrosion Science*, 1977. 17: p. 87 - 104.
85. R. E. Lobning et al., *Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys*. *Materials Sciences*, 1992. 37(1 - 2): p. 81 - 93.
86. F. Macia, *Etude de la corrosion d'alliages modèles dans une atmosphère d'hélium impur à hautes températures via un Microscope Electronique à Balayage (MEB)*. 2007: Rapport de Stage - Centre Technique Le Creusot - Dpt Corrosion.
87. N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *The oxidation of metals in high temperature*. *Journal Institute of Metals*, 1923. 29: p. 529-591.
88. M. Heyrman and C. Chatillon, *Thermodynamics of the Al-C-O ternary system*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006. 153(n°7): p. E119-E130.
89. A. M. Huntz, *Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance*. *Journal de Physique III*, 1995. 5: p. 1729 - 1757.
90. B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, ed. Technip. 1969, Paris.
91. F. I. Wei and F. H. Stott, *The influence of aluminium on the oxidation of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-forming nickel-chromium alloy*. *Reactivity of solids*, 1988. 6(2 - 3): p. 129 -144.

92. F. H. Stott, *Comparaison of the effects of small additions of silicon or aluminum on the oxidation of iron chromium alloys*. *Oxidation of Metals*, 1998. 31(n°5-6): p. 369-391.
93. F. Mège, *Caractérisation par microscopie Photoélectrochimique de l'oxydation des alliages de nickel en milieux HTR*. 2007: Rapport de stage - Centre Technique Le Creusot - Dpt Corrosion.
94. S. Henry et al., *Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidizing atmosphere*. *Materials High Temperature*, 2000. 17(2): p. 113-118.
95. Y. Wouters et al., *Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents*. *Materials Science Forum*, 2004. 461 - 464: p. 839 - 848.
96. Y. Wouters and A. Galerie, *Photoelectrochemical characterisation of chromia scales thermally grown on various metal substrates*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials*. 2008: Les Embiez.
97. H. Nigai, *Effect of TiO<sub>2</sub> on the sintering and the electrical conductivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. 72(n°3): p. 400-403.
98. A. Holt and P. Kofstad, *Electrical conductivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with TiO<sub>2</sub>*. *Solid State Ionics*, 1999: p. 21 - 25.
99. C. Wagner, *Zeitschrift Für Physikalische*, 1933. Abt. B21: p. 25.
100. D. Monceau and B. Pieraggi, *Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass gain curves*. *Oxidation of Metals*, 1998. 50(Nos 5/6): p. 477-493.
101. J. Chapovaloff et al., *Influence of Al on the High Temperature corrosion behaviour of Inconel 617 in VHTR primary coolant atmosphere*. *Materials Science Forum*, 2008. 595-598: p. 491-500
102. D. Kaczorowski and J. Chapovaloff. *Material degradation in high temperature, the AREVA-NP corrosion loop*. in *3rd Internation topical Meeting on high temperature reactir technology*. 2006. South Africa.
103. J. Chapovaloff, D. Kaczorowski, and G. Girardin, *Parameters governing the reduction of oxide layers on Inconel 617 in impure VHTR He atmosphere*. *Materials and Corrosion*, 2007. 59(7): p. 584 - 590
104. C. Cabet, F. Rouillard, and J. Chapovaloff, *Comparison of the High Temperature Surface Reactivity in Impure Helium of Two Materials for Gas Cooled Reactors*. *Materials Science Forum*, 2008. 595-598: p. 439-448.
105. C. Cabet et al., *High temperature reactivity of two chromium-containing alloys in impure helium* *Journal of Nuclear Materials*, 2008. 375(2): p. 173-184.
106. M. Shindo and T. Kondo, *Evaporation behavior of Hastelloy-X alloys in simulated very high temperature reactor environments*. *Nuclear Technology*, 1984. 66: p. 429-438.

107. Y. A. Deskin, V.V. Kmilovskii, and S.L. Volodia, *The role of manganese in the behavior of materials at high temperatures*. 1993. N°4: p. 179-183.
108. L. Panas et al., *Chromic acid evaporation upon exposure of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (s) to  $\text{H}_2\text{O}$  (g) and  $\text{O}_2$  (g) - mechanism from first principles*. Chemical Physics Letters, 2004. 383: p. 549 - 554.
109. H. Asteman, J.E. Svensson, and L.G. Johansson, *Oxidation of 310 steel on  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  mixtures at 600°C: the effect of waper-vapour-enhanced chromium evaporation*. Corrosion Science, 2002. 44: p. 2635-2649.
110. H. Astemann, J.E. Svensson, and L.G. Johansson, *Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L : The effect of temperature and flow rate*. Oxidation of Metals, 2001. 57(Nos. 3/4): p. 193-216.
111. L. Mikkelsen and S. Linderöth, *High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in  $\text{O}_2$ - $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  atmospheres; microstructure and kinetics*. Materials Science and Engineering, 2003. 361(1 - 2): p. 198 - 212.
112. E. J. Opila et al., *Thermochemistry for Chromia Volatility Determined by the Transpiration Technique*. [www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2005/RX/RX37D-opila.html](http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2005/RX/RX37D-opila.html), 2006.
113. E. J. Opila and N.S. Jacobson. *Volatile Hydroxide Species of Common Protective Oxides and their Role in High Temperature Corrosion*. in *Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion*. 1997. Pennington.
114. C. Gindorf, I. Singheiser, and K. Hilpert, *Chromium vaporisation from Fe, Cr base alloys used as interconnect in fuel cells*. Steel Research, 2001. 72(11 - 12): p. 528 - 533.
115. H. Kurikawa, *Chromium vaporization of bare and coated iron-chromium alloys at 1073K*.
116. E. J. Opila, *Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions*. Materials Science Forum, 2004. 461 - 464: p. 765 - 774.
117. A. Yamauchi, K. Kurokawa, and H. Takahashi, *Evaporation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in atmospheres containing  $\text{H}_2\text{O}$* . Oxidation of Metals, 2003. 59(5 - 6): p. 517 - 527.
118. D. Pop and K. Wolski, *Surface segregation in HAYNES 230 alloy*. Surface Science, 2006. 253: p. 2244-2250.
119. MBE-components, [www.mbe-components.com/applications/vap\\_data.html](http://www.mbe-components.com/applications/vap_data.html).
120. F. Rouillard et al., *Thermodynamic modelling of the destruction of the surface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on Alloy 230 in the impure helium atmosphere of a Gas Cooled Reactor* Materials Science Forum, 2008. 595-598: p. 429-438.

121. G. R. Holcomb and D.E. Alman, *The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys*. Scripta materialia 2006. vol. 54, n°10: p. 1821-1825



N° d'ordre : **534 SGM**

**Jérôme CHAPOVALOFF**

***Study of the mechanisms of corrosion of Inconel 617 in the primary circuit of  
High Temperature Reactors cooled by helium***

Speciality : Materials

Keywords : High Temperature Reactors, alloy nickel-chromia-molybdenum, oxidation, reduction, carbon, aluminium, titanium.

Abstract :

Inconel 617 is an alloy containing nickel, chromia and molybdenum and is ranked as one of the candidate materials in the realization of heat exchangers of High Temperature Reactors (HTR) cooled by helium (reactors of *generation IV*). The experience feedback shows that helium contains gas impurities  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  in reduced quantities (on the micro bar scale), responsible for reactions of oxidation, carburization or decarburization between  $850^\circ C$  and  $1\,000^\circ C$ . The formation of a protective oxide layer is planned to avoid the degradation of the mechanical properties of the heat exchanger.

Within the framework of the analysis of the processes of oxidation of Inconel, two research orientations are approached. One is centred on the influence of water vapour and carbon monoxide and the other on the role of the minor elements, notably, aluminium and titanium. The specific study on the role of aluminium and titanium calls upon the alloy model containing NiCrMoC. After having studied each of these parameters during 20 hours of tests at  $850^\circ C$ , the results are the following. The water vapour is responsible for more than 90 % of the oxidation of Inconel 617 and it inhibits in certain cases the reaction between carbon monoxide and alloy. The oxide layer formed contains chromine ( $Cr_2O_3$ ) and is rich in titanium and manganese. We show that the doping of the chromine by titanium favours the formation of a protective oxide layer. As for the presence of alumina to the interface metal/oxide, we show that it slows down the growth rate of the oxide layer. According to the content of water vapour, the growth of the oxide layer of Inconel 617 is described either by a mixed kinetic mode of diffusion and interface (for  $P_{H_2O} \leq 10\text{ }\mu\text{bar}$ ), or by a pure mode of diffusion (for  $P_{H_2O} > 10\text{ }\mu\text{bar}$ ). In both cases, the speed of consumption of carbon monoxide is modelled by a process of adsorption on the surface of the oxide layer.

However, the integrity of the oxide layer is compromised during the rise of temperature. Beyond a critical temperature, noted  $T_A$ , we observe the destruction of the oxide layer. We show that the reaction of destruction which proceeds at the interface metal/oxide brings into play the carbon of alloy and the chromine to produce chromium of which one part evaporates and carbon monoxide is released. On the basis of our result, we propose a kinetic model.

N° d'ordre : **534 SGM**

**Jérôme CHAPOVALOFF**

***Etude des mécanismes de corrosion de l'Inconel 617 dans le circuit primaire  
des Réacteurs à Haute Température refroidis par hélium***

Spécialité: Science des matériaux

Mots clefs : Réacteurs à Haute température, alliage nickel-chrome-molybdène, oxydation, réduction, carbone, aluminium, titane.

Résumé :

L'Inconel 617 est un alliage à base de nickel, de chrome et de molybdène et il se positionne comme l'un des matériaux candidats à la réalisation de l'échangeur thermique des Réacteurs à Haute Température (RHT) refroidis par hélium (réacteurs de *Génération IV*). Le retour d'expériences montre que l'hélium contient des impuretés gazeuses  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  en quantité réduite (de l'ordre du micro bar), responsables de réactions d'oxydation, de carburation ou de décarburation entre  $850^{\circ}C$  et  $1\ 000^{\circ}C$ . La formation d'une couche d'oxyde protectrice est envisagée pour éviter la dégradation des propriétés mécaniques de l'échangeur de chaleur.

Dans le cadre de l'analyse des processus d'oxydation de l'Inconel 617, deux axes de recherche sont abordés. L'un est centré sur l'influence de la vapeur d'eau et du monoxyde de carbone et l'autre sur le rôle des éléments mineurs, en occurrence, l'aluminium et le titane. Cette étude spécifique sur le rôle de l'aluminium et du titane fait appel à l'utilisation d'alliages modèles à base de NiCrMoC. Après avoir étudié l'ensemble de ces paramètres sur des essais de 20 heures à  $850^{\circ}C$ , les résultats sont les suivants. La vapeur d'eau est responsable à plus de 90 % de l'oxydation de l'Inconel 617 et elle inhibe dans certains cas la réaction entre le monoxyde de carbone et l'alliage. La couche d'oxyde formée est à base de chromine ( $Cr_2O_3$ ) et elle est enrichie en titane et en manganèse. Nous montrons que le dopage de la chromine par le titane favorise la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Quant à la présence d'alumine à l'interface métal/oxyde, nous montrons qu'elle ralentit la vitesse de croissance de la couche d'oxyde. Selon la teneur en vapeur d'eau, la croissance de la couche d'oxyde de l'Inconel 617 est décrite soit par un régime cinétique mixte de diffusion et d'interface (pour  $P_{H_2O} \leq 10\ \mu bar$ ), soit par un régime de diffusion pur (pour  $P_{H_2O} > 10\ \mu bar$ ). Dans les deux cas, la vitesse de consommation du monoxyde de carbone est modélisée par un processus d'adsorption à la surface de la couche d'oxyde.

Cependant, l'intégrité de la couche d'oxyde est compromise lors de l'élévation de la température. Au-delà d'une température critique, notée  $T_A$ , nous observons la destruction de la couche d'oxyde. Nous montrons que la réaction de destruction qui se déroule à l'interface métal/oxyde met en jeu le carbone de l'alliage et la chromine pour produire du chrome dont une partie s'évapore et un dégagement de monoxyde de carbone. Sur la base de nos résultats, nous proposons un modèle cinétique.